# ELEKTROLYSEN

# IN AMMONIAKALISCHER LÖSUNG.

FRITZ GRIESHABER

# ELEKTROLYSEN

in

# ammoniakalischer Lösung

---

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der philosophischen Doktorwürde**

vorgelegt der

**Hohen Philosophischen Fakultät**

der

**Universität Basel**

von

Fritz Grieshaber

aus Lörrach - Stetten

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

BASEL
BUCHDRUCKEREI A. APEL
1912

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. Fr. Fichter und Dr. H. Rupe.

BASEL, den 22. Oktober 1912.

**Rud. Fueter,** Dekan.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546706_0116

# I. Die Harnstoffbildung durch Gleichstromelektrolyse in ammoniakalischer Lösung.

# Einleitung.

Die Bildung von Harnstoff durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von karbaminsaurem Ammonium ist nach der Ansicht von *E. Drechsel*[1]) eine Wechselstromreaktion. Da aus karbaminsaurem Ammonium $NH_2.COO.NH_4$ durch Wasserentzug Harnstoff $NH_2.CO.NH_2$ entsteht, so nahm *Drechsel* an, dass durch die rasch aufeinanderfolgende reduzierende und oxydierende Wirkung des Wechselstromes die Wasserabspaltung in zwei Phasen erfolge etwa nach den Gleichungen:

1. $NH_2.COO.NH_4 + H_2 = NH_2.CO.NH_4 + H_2O$
2. $NH_2.CO.NH_4 + O = NH_2.CO.NH_2 + H_2O$

oder

1. $NH_2.COO.NH_4 + O = NH_2.COO.NH_2 + H_2O$
2. $NH_2.COO.NH_2 + H_2 = NH_2.CO.NH_2 + H_2O.$

Die Zwischenprodukte in diesen Gleichungen sind rein hypothetisch und nicht isoliert.

Die Erklärung der Harnstoffbildung auf diesem Wege erscheint nicht möglich, weil keine unlöslichen Zwischenprodukte angenommen werden können. Denn durch die Arbeiten von *Brochet & Petit*[2]) darf als festgestellt betrachtet werden, dass die Wechselstromelektrolyse in wässriger Lösung, wenn keine unlöslichen Stoffe abgeschieden werden, kein Produkt liefert, das nicht auch durch Gleichstrom gebildet werden könnte. Jedoch ist die Ansicht *Drechsels* nicht so ganz unrichtig, da sich auch durch meine Versuche ergeben hat, dass die Harn-

[1]) J. pr. Ch. (2), XXII. 476.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie XI, 453.

stoffbildung aus Ammonkarbaminat durch Oxydation und Reduktion, wenn auch auf etwas anderem Wege erklärt werden kann, wie wir später sehen werden.

*Stutz* [1]) hat die Harnstoffbildung durch die Gleichstromelektrolyse studiert und nach einer Erklärung dieser Bildung gesucht. Er erhielt Harnstoff bei der Elektrolyse von ammoniakalischer Ammonkarbaminatlösung, von Ammonformiat und von Methylalkohol in ammoniakalischer Lösung an Platinanoden und ausserdem bei der Elektrolyse von Ammoniak an Graphitanoden. Die Bildung von Harnstoff bei der elektrolytischen Oxydation einer Kohlen- oder Graphitanode hat schon *Millot* [2]) festgestellt.

Bei der Elektrolyse von Ammoncarbaminatlösung mit Gleichstrom war es naheliegend, die *Drechsel'sche* Erklärung der elektrolytischen Harnstoffbildung auf eine neue Basis zu stellen und eine spezifische Reaktion des Karbaminations an der Anode anzunehmen. An der Platinanode würden die Karbaminationen entladen unter Bildung von Harnstoff und Kohlensäureanion, das seinerseits in Kohlendioxyd und Sauerstoff zerfällt, welcher das Ammoniak der Lösung zu Stickstoff oxydiert.

$$NH_2.\,COO.\,NH_4 \rightleftarrows NH_2.\,COO' + NH_4^{\cdot}$$

$$\left.\begin{matrix} NH_2.\,COO' \\ NH_2.\,COO' \end{matrix}\right\} \longrightarrow \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_3''$$

$$CO_3'' \longrightarrow CO_2 + O^{\cdot}$$

Eine andere Hypothese, die *Stutz* durch eine Reihe von Versuchen zu belegen suchte, lässt den Harnstoff als Produkt der Einwirkung des an der Anode durch Zerfall der Karbonationen entstehenden Kohlendioxyds auf das Ammoniak der Lösung erscheinen nach der Gleichung

$$CO_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow CO\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + H_2O$$

[1]) Dissertation Basel 1911.

[2]) C. R. *101*. 432 (1885). *103*. 153 (1886).

Die Ammoncarbaminatlösung stellte *Stutz* dar, indem er konzentriertes Ammoniak durch mehrtägiges Schütteln bei Zimmertemperatur mit käuflichem, gepulvertem Ammonkarbonat und wiederholtes Einleiten mit Ammoniak sättigte. Das Ammonkarbonat geht in der Lösung zum grössten Teil in Ammoniumkarbaminat über [1]). Durch Elektrolyse einer solchen Lösung erhielt *Stutz* unter den günstigsten Bedingungen in 100 Ampèrestunden 0,60 Gramm Harnstoff, während *Drechsel* nur verschwindend kleine Mengen erhielt.

Durch Elektrolyse einer in Bezug auf Ammoniak und auf Ammonformiat gesättigten Lösung, die an der Anode Kohlendioxyd gibt nach der Gleichung

$$\begin{matrix} HCOO' \\ HCOO' \end{matrix} + O = H_2O + 2\ CO_2$$

erhielt *Stutz* Harnstoff in einer Ausbeute von 0,2 Gramm pro 100 Ampèrestunden.

Man könnte nun annehmen, dass das entstehende Kohlendioxyd mit dem Ammoniak der Lösung zunächst Ammonkarbaminat liefere, welches dann durch weitere Oxydation Harnstoff ergibt. Jedoch entstand durch Elektrolyse einer Lösung von Ammonformiat in flüssigem Ammoniak ebenfalls Harnstoff. Dabei trat kein Ammonkarbaminat auf, da keine Trübung des Elektrolyten beobachtet werden konnte. Ammonkarbaminat ist nämlich in flüssigem Ammoniak unlöslich, hätte also ausfallen müssen, wenn es die Zwischenstufe bilden würde.

Um die anodische Harnstoffzerstörung auszuschalten, die *Kappeler* [2]) beobachtet hatte, setzte *Stutz* den Ammonkarbonatlösungen Methylalkohol zu. *Kappeler* vermutete, dass die Harnstoffzerstörung veranlasst werde durch das zur Bildung von Salpetersäure an der Platinanode sich einstellende hohe Oxydationspotential. Bei Zusatz von Methylalkohol musste der an der Anode durch Zerfall der Karbonationen entstehende Sauerstoff zuerst den leichter oxydierbaren Methylalkohol an-

[1]) *E. Divers.* Chem. News *22*, 73 (1870); Journal of the chem. Society of London *23*. 171 (1870).

[2]) Dissertation Basel 1908.

greifen und das zur Bildung von Salpetersäure erforderliche Oxydationspotential stark abnehmen, die Harnstoffausbeute musste sich vergrössern. *Stutz* erhielt in 100 Ampèrestunden 1,63 Gramm, also eine bedeutende Verbesserung der Ausbeute. Diese Verbesserung scheint jedoch lediglich darauf zu beruhen, dass Methylalkohol seinerseits bei der Oxydation in ammoniakalischer Lösung Harnstoff liefert[1]). Bei der elektrolytischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung fanden *K. Elbs* und *O. Brunner*[2]) unter den primären Oxydationsprodukten des Methylalkohols Formaldehyd und Ameisensäure. Die elektrolytische Oxydation in ammoniakalischer Lösung musste ähnlich verlaufen. Durch Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung von Methylalkohol unter Zusatz von Ammonnitrat erhielt *Stutz* in 100 Ampèrestunden 1,35 Gramm Harnstoff. Diese Bildung von Harnstoff schien also ebenfalls seine Hypothese zu bestätigen; der Methylalkohol wird oxydiert zu Ameisensäure, die dann ihrerseits bei der weiteren Oxydation Harnstoff liefert. Die *Millot'sche* Harnstoffbildung bei der Elektrolyse von Ammoniak mit Graphitanoden erklärte *Stutz* aus dem Angriff des elektrolytisch entwickelten Sauerstoffs auf die Graphitanode, wobei auf direktem oder indirektem Wege Kohlendioxyd entsteht, das mit dem Ammoniak der Lösung die Bedingungen zur Bildung von Harnstoff liefert.

Auf Grund dieser Versuchsresultate nimmt *Stutz* die Möglichkeit an, dass alle Elektrolyte, die bei der Elektrolyse an der Anode Kohlendioxyd geben, mit dem in der Lösung vorhandenen Ammoniak Harnstoff zu liefern imstande sind.

---

[1]) *F. Hofmeister:* Archiv für exp. Path. u. Pharm., *37*, 426.
[2]) *K. Elbs* u. *D. Brunner:* Zeitschrift für Elektrochemie *6*. 604.

# Hauptteil.

## Die elektrolytische Harnstoffbildung in ammoniakalischer Lösung.

Welches sind die Zwischenprodukte bei der Oxydation organischer Körper zu Harnstoff in ammoniakalischer Lösung?

Die elektrolytische Oxydation des Methylalkohols von *C. Stutz* ist, wie schon erwähnt, eine Nachahmung der chemischen Oxydation des Methylalkohols von *Hofmeister* und seinen Schülern.

Bei der Oxydation von Methylalkohol auf rein chemischem Wege in ammoniakalischer Lösung mittels Kaliumpermanganat erhielt *Hofmeister* Harnstoff. Um die dem Auftreten des Harnstoffs unmittelbar vorangehenden Zwischenprodukte, die Vorstufen des Harnstoffs, sicher zu stellen, untersuchte er eine Reihe von stickstoffreien und stickstoffhaltigen Substanzen. Nach den Auseinandersetzungen *Hofmeisters* entsteht einerseits durch die Oxydation des Ammoniaks ein $NH_2$-Rest, andererseits aus den verschiedenen Körpern bei der Oxydation in Gegenwart von Ammoniak eine $CONH_2$-Gruppe. Aus dem Zusammentreten beider Reste könnte direkt Harnstoff hervorgehen. Als einfachste Oxydationsprodukte, die zur Bildung der $CONH_2$-Gruppe führen können, bezeichnet *Hofmeister* Oxaminsäure, Formamid und Cyansäure.

Bei seinen Untersuchungen über diese Vorstufen fand *J. T. Halsey* [1]) nur Oxaminsäure und Formamid. Bei der Oxydation von Methylalkohol erhielt er als ein die Harnstoffbildung begleitendes Produkt Formamid. Als Oxydationsmittel

[1]) Zeitschrift für physiologische Chemie *25*. 325 (1898).

diente ihm übermangansaures Kalium oder Baryum. Aus Formamid erhielt er ebenfalls wie *Hofmeister* Harnstoff, jedoch in kleinerer Menge als aus Methylalkohol direkt.

*H. Eppinger*[1]) hat die Untersuchungen *Hofmeisters* und *Halseys* weitergeführt und eine grosse Zahl stickstoffreier und stickstoffhaltiger Substanzen auf ihre Fähigkeit, Harnstoff zu liefern bei der Oxydation mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung, untersucht. Auch er hält Formamid für eine der Vorstufen des Harnstoffs.

## Die elektrolytische Oxydation des Formamids.

Ich untersuchte nun die elektrolytische Oxydation von Formamid in ammoniakalischer Lösung, die analog der elektrolytischen Oxydation von Methylalkohol ebenfalls zu Harnstoff führen muss und zwar in einer besseren Ausbeute. Zwar erwähnten sowohl *Halsey* wie auch *Eppinger*, dass Formamid schlechtere Ausbeute an Harnstoff liefert als der Methylalkohol, sodass *Halsey* die Annahme *Hofmeisters*, dass Formamid eine unmittelbare Vorstufe des Harnstoffs sei, nicht mehr für ganz berechtigt hielt.

Als Elektrolyten wählte ich eine ammoniakalische Lösung von Ammonnitrat, die in Bezug auf Ammoniak 12×normal, in Bezug auf Ammonnitrat 0,5×normal war, analog den Bedingungen, unter welchen *Stutz* Methylalkohol oxydierte. Als Anode diente ein Platinblech, als Kathode ein Platinstreifen. Die Versuche wurden in einem an einem Ende zugeschmolzenen Glascylinder vorgenommen, der von aussen während der Elektrolyse gekühlt wurde, sodass die Temperatur immer etwa 14 Grad betrug. Die angewandte Strommenge wurde berechnet nach der Gleichung

$$HCONH_2 + O + NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

[1]) H. Eppinger, Beiträge zur chemischen Physiologie *6*. 481 (1905).

Die erwähnte Lösung mit Zusatz von drei ccm entsprechend 4,01 g Formamid ergab bei einer Stromdichte an der Anode von 0,01 A/cm² und zwar mit einfacher Strommenge eine Stoffausbeute von 6,39 Prozent Harnstoff. Mit doppelter Strommenge wurde eine Ausbeute von 8,21 Prozent erzielt. Bei der Aufarbeitung des Elektrolysenproduktes konnte jedoch immer noch Ameisensäure nachgewiesen werden. Aufgearbeitet wurde das Produkt durch mehrmaliges Eindampfen mit aufgeschlemmtem Baryumkarbonat auf dem Wasserbad. Das Formamid, das noch nicht oxydiert ist, zerfällt beim Eindampfen auf dem Wasserbad, und die Ameisensäure ist im Rückstand der unlöslichen Baryumsalze nachweisbar durch Titration mit Permanganat. Mit annähernd vierfacher Strommenge d. h. in 19 Ampèrestunden wurde eine Ausbeute von 0,88 g Harnstoff = 16,06 Prozent erreicht. Ameisensäure war nicht mehr nachweisbar.

Der grosse Stromüberschuss ist deshalb nötig, weil wohl der grösste Teil des Stromes zur Oxydation des Ammoniaks verbraucht wird.

Die Elektrolysenprodukte wurden also auf dem Wasserbade mit Baryumkarbonat zur Entfernung des Ammonnitrats eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert, und der Alkohol verdampft. Der zurückbleibende Harnstoff wurde entweder direkt als solcher gewogen oder nach *Liebig*[1]) mit einer Lösung von Merkurinitrat titriert. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol hatte das Produkt den Schmelzpunkt 131° und zeigte schöne Biuretreaktion.

### Wie entsteht nun das Formamid als Vorstufe des Harnstoffs?

Auf die Bildung des Formamids speziell aus Methylalkohol kommen wir weiter unten und bei der elektrolytischen Oxydation der Alkohole noch zu sprechen.

Eine Erklärung für die Bildung von Formamid finden wir in der Literatur. *Losanitsch* und *Jovitschitsch*[2]) berichten

[1]) Annalen *85*, 289.
[2]) Berichte *30*, 138.

über eine Bildung von Formamid unter dem Einfluss stiller elektrischer Entladung: Kohlenoxydgas und Ammoniak zu gleichen Volumina vermischt verbinden sich rasch unter Formamidbildung im Elektrisator.

Unsere Versuchsbedingungen sind natürlich ganz andere. Jedoch ist auch bei *A. Jouve*[1]), der über eine Bildungsweise der Harnstoffe berichtet, Formamid als Zwischenprodukt anzunehmen. Durch Erhitzen einer Lösung von CO in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung während fünf bis sechs Stunden auf 105° in einem Autoklaven erhält er Harnstoff, wobei metallisches Kupfer abgeschieden wird und zwar, wie er annimmt, nach folgenden Gleichungen:

1. $CO + 2\ NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2$

2. $Cu_2\ Cl_2 + H_2 = 2\ HCl + Cu_2$

Nach unserer Annahme wird sich wohl primär Formamid bilden, das mit weiterem Ammoniak unter der Wirkung des $Cu_2Cl_2$ zu Harnstoff oxydiert wird.

1. $CO + NH_3 = HCONH_2$

2. $HCONH_2 + NH_3 + Cu_2Cl_2 = CO(NH_2)_2 + Cu_2 + 2HCl.$

Betrachtet man die Versuche *Eppingers* unter diesem Gesichtspunkt, so müssten also die Substanzen, die er als Harnstofferzeuger in seiner Tabelle aufführt, zuerst Kohlenoxyd geben, das dann mit dem Ammoniak der Lösung zunächst unter Bildung von Formamid reagiert, welches dann sofort als rasch übersprungene Zwischenstufe weiter zu Harnstoff oxydiert wird.

Um die Richtigkeit dieser Betrachtung zu prüfen, wählte ich eine Oxysäure, da sich nach den Untersuchungen *Hof-*

[1]) Chem. Centralblatt 1899 I., 422 und C. R. *128*. 114.

*meisters* und *Eppingers* sagen lässt, dass von Stickstoff-freien Substanzen Oxysäuren leicht die Umwandlung in Harnstoff eingehen. Nach *Miller* und *Hofer*[1]) gehen die $\alpha$-Oxysäuren bei der Elektrolyse in konzentrierter Lösung gemeinhin in die Aldehyde und Ketone über, bei stärkerer Verdünnung der Lösung tritt jedoch Zerfall des Moleküls bis zu Kohlenoxyd ein. Ebenso liefern die $\beta$-Oxysäuren bei der Elektrolyse neben harzigen Produkten Kohlenoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Von mehrbasischen Oxysäuren untersuchte er Aepfelsäure, Weinsäure und Traubensäure, die bei hoher Konzentration meistens Kohlendioxyd, Sauerstoff und wenig Kohlenoxyd, bei zunehmender Verdünnung jedoch mehr Kohlenoxyd liefern. Allerdings nimmt bei grosser Verdünnung die Bildung von Kohlenoxyd wieder ab. Auch *Kékulé*[2]) gibt an, dass Weinsäure bei der elektrolytischen Oxydation Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bilde.

## Elektrolytische Oxydation der Weinsäure in ammoniakalischer Lösung.

Zur Prüfung unserer obigen Annahme wählte ich Weinsäure als Ausgangsmaterial. Die Harnstoffbildung würde dann nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

1. $\begin{matrix} CH-OH \cdot COOH \\ | \\ CH-OH \cdot COOH \end{matrix} + 3\,O = 2CO + 2CO_2 + 3H_2O$

2. $CO + NH_3 = HCONH_2$

3. $HCONH_2 + O + NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O.$

[1]) B. 27. 461.
[2]) Centralblatt 1868, 972.

Zur elektrolytischen Oxydation sind also nötig acht Farad. Als Elektrolyt wurde eine ammoniakalische Lösung von Ammonnitrat angewendet, die in Bezug auf Ammoniak 10-fach normal und in Bezug auf Ammonnitrat 0,5-fach normal war. Zur Elektrolyse wurden jeweils 2,5 g Weinsäure auf 100 ccm Lösung angewendet. Als Anode diente ein Platinblech, als Kathode ein Platinstreifen. Die Stromdichte an der Anode betrug 0,01 A/cm², die Temperatur konstant 15 bis 16°. Die Elektrolysen mit dem ein-, zwei- und dreifachen der berechneten Strommenge lieferten immer schmierige Produkte. Dieselben wurden, wie oben angegeben, aufgearbeitet und mit Merkurinitrat titriert. Es wurden dabei an Harnstoff nur Ausbeuten bis zu 0,09 g erreicht. Bei einer Elektrolyse von 113 Ampèrestunden, mit 25,3 facher Strommenge wurde jedoch eine Ausbeute von 0,99 g schön kristallisiertes Produkt erhalten, also 0,88 g pro 100 Ampèrestunden. Der Körper zeigte nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 130° und Biuretreaktion.

Welche Produkte können bei der elektrolytischen Oxydation des Methylalkohols auftreten?

Bei der Oxydation des Methylalkohols in ammoniakalischer Lösung erhielt *Stutz* 1,35 g Harnstoff in 100 Ampèrestunden. Wie schon erwähnt, erklärte er die Harnstoffbildung aus Methylalkohol aus der Bildung von Ameisensäure, die durch Zerfall an der Anode in Kohlendioxyd die Ursache der Harnstoffbildung sei. Bei einer Untersuchung über die elektrolytische Oxydation von einwertigen Alkoholen der Fettreihe an verschiedenen Anoden in schwefelsaurer Lösung haben *K. Elbs* und *O. Brunner*[1]) gezeigt, dass unter den primären Oxydationsprodukten des Methylalkohols, wie in der Einleitung schon erwähnt, sich Formaldehyd und Ameisensäure befinden. An blanken Platinanoden ist Formaldehyd das Hauptprodukt, Ameisensäure ist in allen Fällen von untergeordneter Bedeutung. Als Nebenprodukt entsteht Kohlenoxyd. An blanker Platinanode tritt die Kohlendioxydentwicklung ganz zurück.

[1]) Zeitschrift für Elektrochemie VI. 604.

## Versuche zum Nachweis von Formaldehyd als Zwischenprodukt bei der elektrolytischen Oxydation des Methylalkohols in ammoniakalischer Lösung.

Formaldehyd als Zwischenprodukt oder Nebenprodukt nachzuweisen, ist weder *Stutz* noch mir gelungen. Formaldehyd hätte sich in der ammoniakalischen Lösung als Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ vorfinden können. Hexamethylentetramin gibt selbst bei sehr grosser Verdünnung einen orangefarbenen Niederschlag mit Bromwasser. Zum Zweck des Nachweises machte ich Versuche mit einer konz. Ammoniaklösung, der ich 10 ccm Methylalkohol zusetzte, mit verschiedenen Stromdichten und langer Elektrolysendauer. Ich versetzte alle zehn Minuten eine Probe des Elektrolyten mit überschüssigem Bromwasser, erhielt jedoch nie eine Fällung. Hexamethylentetramin selbst wird durch den elektrischen Strom nur sehr langsam zerstört. Nach Durchleiten der ein-, zwei-, drei- und fünffachen Strommenge (berechnet für die Oxydation bis zu CO nach der Gleichung)

$$(CH_2)_6N_4 + 6\ H_2O = 4\ NH_3 + 6\ HCHO$$

$$6\ HCHO + 6\ O = 6\ CO + 6\ H_2O$$

konnte mit Bromwasser immer noch Hexamethylentetramin nachgewiesen werden. Beim Aufarbeiten dieser letzteren Elektrolysenprodukte auf Harnstoff blieb immer eine sirupartige Masse zurück, die nicht zum Kristallisieren zu bringen war.

Auch *Halsey* macht darauf aufmerksam, dass sowohl bei der Harnstoffbildung, wie auch bei dem Entstehen von Formamid das Aldehydstadium übergangen wird, analog der Harnstoffbildung im Tierkörper, wo auch die toxischen Aldehyde nicht auftreten. Auch er konnte Hexamethylentetramin nicht nachweisen.

Bei der Oxydation des Methylalkohols spielt also das Hexamethylentetramin keine Rolle als Zwischenprodukt. Formaldehyd kann als Zwischenprodukt angenommen werden, er hätte jedoch keine Zeit, sich in Hexamethylentetramin mit

Ammoniak umzuwandeln; er würde sofort weiter oxydiert zu Formamid oder zunächst zu Kohlenoxyd, welch letzteres mit Ammoniak Formamid, und dieses durch weitere Oxydation Harnstoff bilden würde.

---

## Möglichkeit der Formamidbildung bei der elektrolytischen Oxydation des Methylalkohols aus Kohlenoxyd und Ammoniak.

Ein Beleg für die Annahme der Zwischenbildung des Formamids aus Kohlenoxyd, das ja *Elbs* als Nebenprodukt bei der Elektrolyse des Methylalkohols erwähnt, und dem Ammoniak der Lösung ist die Tatsache, dass *Stutz* durch die elektrolytische Oxydation des Ammonformiats eine geringere Ausbeute an Harnstoff erhielt, als durch Oxydation des Methylalkohols. *K. Hopfgartner*[1]) zeigt, dass Formiatlösungen in nahezu wasserfreier Ameisensäure als Lösungsmittel Kohlenoxyd entwickeln, jedoch nur bis zu 1,55 % des gesamten entwickelten Gases. Kohlenoxyd wurde bis jetzt in wässrigen Lösungen der Formiate durch elektrolytische Oxydation noch nicht nachgewiesen.

*Stutz* verwendete eine in Bezug auf Ammoniak und Ammonformiat gesättigte Lösung und erhielt eine Ausbeute von nur 0,04 g Harnstoff pro 20 Ampèrestunden. Jedoch verbesserte sich die Ausbeute wesentlich, nämlich auf 0,1 g Harnstoff pro 20 Ampèrestunden, als er eine Lösung von Ammonformiat in flüssigem Ammoniak, also in wasserfreier Lösung elektrolysierte. Diese zwei Versuche unter sich würden sich dadurch erklären lassen, dass sich in der konzentrierten wässrigen Lösung nur wenig Kohlenoxyd entwickelte, während in der wasserfreien Lösung eine stärkere Kohlenoxydentwicklung stattfand, die demgemäss eine grössere Ausbeute an Harnstoff bewirkte. Bei der rein chemischen Oxydation von Ameisensäure in ammoniakalischer Lösung mit Permanganat erhielt Eppinger keinen Harnstoff.

[1]) Monatshefte für Chemie *32*. 523. (1911).

## Untersuchung der Stutz'schen Hypothese der elektrolytischen Harnstoffbildung.

Nach der Hypothese von *C. Stutz,* dass die elektrolytische Bildung von Harnstoff auf der Einwirkung des an der Anode entstehenden Kohlendioxyds auf das Ammoniak der Lösung beruhe, mussten alle Elektrolyte, die bei der Elektrolyse an der Anode Kohlendioxyd entwickeln, in ammoniakalischer Lösung Harnstoff geben.

Zur Untersuchung dieser Frage untersuchte ich die elektrolytische Oxydation von Ammonacetat in ammoniakalischer Lösung. — Die Elektrolyse des Kaliumacetats wurde schon im Jahre 1849 von *H. Kolbe* [1]) studiert. Er beobachtete, dass bei der Elektrolyse einer starken Lösung von Kaliumacetat an einer Platinanode in reichlicher Menge Aethan neben Kohlendioxyd entsteht.

Um diesen Vorgang zu erklären, kann man annehmen [2]), dass der elektrische Strom in der Acetatlösung an der Anode die Anionen der Essigsäure zu entladen vermag, und dass diese im entladenen Zustande alsbald in Aethan und Kohlendioxyd zerfallen.

$$CH_3.\ COONH_4 \rightleftarrows CH_3.\ COO' + NH_4'$$

$$2\ CH_3.\ COO' + 2\ \oplus \longrightarrow C_2H_6 + 2\ CO_2 .$$

Dieser Vorgang ist, wie *Kolbe* zeigte, nicht auf die Acetate beschränkt, sondern verläuft analog bei der Elektrolyse der Salze homologer Säuren.

Auch ist diese Reaktion von Nebenvorgängen begleitet, welche zur Entstehung von Estern beziehungsweise ungesättigten Kohlenwasserstoffen führen. Diese lassen sich ebenfalls unter der Annahme einer primären Entladung in unserem Fall von Essigsäureionen erklären, die sich nach folgenden Gleichungen umwandeln:

---

[1]) Lieb. Ann. *69*, 279 (1849); H. Kolbe & Kempf, Journ. prakt. Chemie *4*, 46 (1871).

[2]) Förster Elektrochemie.

1. $2\ CH_3.COO' + 2 \oplus \longrightarrow CH_3.COOCH_3 + CO_2$

2. $2\ CH_3.COO' + 2 \oplus \longrightarrow CH_3.COOH + CO_2 + CH_2=$

3. $2\ CH_2 = \longrightarrow CH_2 = CH_2$

Für die Elektrolyse des Kaliumacetats können diese letzten Vorgänge vernachlässigt werden, da sie nur einen verschwindenden Teil des Stromes auf sich lenken.

Das Volumen des an der Anode entwickelten Kohlendioxyds bei dem zuerst genannten Vorgang beträgt jedoch stets mehr als nach der Gleichung zu erwarten ist, der Vorgang entspricht nie vollständig der aufgewendeten Strommenge.

Schon *Kolbe* schloss daraus, dass die Aethanbildung von einem andern Oxydationsvorgange begleitet sein müsse. *H. Hofer* und *Mæst* [1]) haben festgestellt, dass dieser Oxydationsvorgang zu Methylalkohol führt. Und zwar gewinnt die Methylalkoholbildung an Umfang, wenn die Hydroxylionenkonzentration an der Anode zunimmt. Dieser Vorgang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$CH_3.COO' + OH' + 2 \oplus \longrightarrow CH_3.OH + CO_2$$

Führt man nämlich die Elektrolyse in neutraler Kaliumacetatlösung durch, so nimmt der Elektrolyt einen Gehalt an kohlensauren Salzen an, weil an der Anode Kohlendioxyd und Aethan, an der Kathode Kaliumhydroxyd entstehen.

Ausserdem kann noch eine weitere Reaktion an der Anode eintreten, indem Hydroxyl mit Hydroxyl reagiert und freien Sauerstoff liefert:

$$2\ OH' + 2 \oplus \longrightarrow O + H_2O.$$

Dieser Sauerstoff begleitet zum Teil das freiwerdende Aethan, zum Teil vermag er bei Vorwiegen der Methylalkoholbildung kleine Mengen des Methylalkohols zu Formaldehyd bezw. diesen zu Kohlenoxyd zu oxydieren:

$$CH_3.OH + O \longrightarrow HCHO + H_2O$$

$$HCHO + O \longrightarrow CO + H_2O$$

[1]) Lieb. Ann. *323*. 284 (1902).

Im Wesentlichen haben wir also drei Vorgänge zu unterscheiden: Aethanbildung, Methylalkoholbildung und Sauerstoffbildung. Für unsere Untersuchungen kommen in Betracht die Aethan- und die Methylalkoholbildung, die beide von der Kohlendioxydbildung begleitet sind. Erfahrungsgemäss überwiegt an glatten Platinanoden in neutraler oder schwachsaurer Lösung die Aethanbildung die Methylalkoholbildung. Die Stromausbeute an Aethan ist umso besser, je höher die Stromdichte an der Anode, je höher die Acetatkonzentration im Elektrolyten und je niedriger die Temperatur gehalten wird. Von grosser Wichtigkeit ist ferner, dass an der Anode keine erhebliche Hydroxylionenkonzentration herrscht. Je niedriger die Stromdichte, um so geringere Alkalität ist erforderlich, um die Aethanbildung auszuschliessen.

Wenn man nun die Bedingungen der Harnstoffbildung nach *Stutz* erreichen will, muss man in ammoniakalischer Lösung elektrolysieren und zwar ist die Zerstörung des gebildeten Harnstoffs an der Anode umso geringer, je höher die Ammoniakkonzentration ist. Die Harnstoffbildung ist also in erster Linie abhängig von der Ammoniakkonzentration der Lösung. Sobald man aber ammoniakalisch macht, kommt man in das Gebiet der andern Reaktion, nämlich der Methylalkoholbildung. Das würde an und für sich nichts schaden, wenn nicht Methylalkohol auch seinerseits in ammoniakalischer Lösung Harnstoff liefern würde. Immerhin war anzunehmen, dass die Hydroxylkonzentration nicht allzu gross sein würde bei der Anwendung konzentrierter Ammoniaklösung, da Ammoniumhydroxyd eine schwache Base und die Konzentration der Hydroxylionen in verdünnten Ammoniaklösungen nur gering ist.

## Experimentelles.

Um daher zunächst zu untersuchen, ob die *Kolbe*'sche Synthese überhaupt stattfinde in der ammoniakalischen Ammonacetatlösung, wurden die Anodengase qualitativ und quantitativ untersucht. Als Zersetzungszelle diente ein Apparat

ähnlich wie ihn *A. W. von Hofmann* in seinen Vorlesungen benützte. In einem Elektrolysierstutzen war vermittelst des paraffinierten Korkes ein Glascylinder befestigt, der als Anodenraum diente und nach unten offen war, um besseren Ausgleich der Anoden- und Kathodenflüssigkeit und zugleich bessere Kühlung zu ermöglichen. Der Kathodenraum wurde durch eine Bleischlange, die zugleich als Kathode diente, gekühlt. Der Anodenraum, der auch ein Thermometer enthielt, wurde sowohl durch die Anode, ein Platin-U-rohr, als auch durch eine Glaskühlschlange gekühlt. Kathoden- und Anodenraum waren mit Gasableitungsröhren zum Auffangen der Gase versehen. Ausserdem wurde in den Anodenraum durch ein bis auf den Boden der Zersetzungszelle reichendes Rohr ständig Ammoniak aus einer Bombe eingeleitet, um zu vermeiden, dass sich die Ammoniak-Konzentration während des Versuches ändere. Der Elektrolyt bestand aus einer ammoniakalischen Ammonacetatlösung, die in Bezug auf Ammoniak ständig ungefähr 12-fach normal und in Bezug auf Ammonacetat 8-fach normal war. Während der Elektrolyse wurde durch Eiswasser gekühlt. Die Analyse des Anodengases ergab nach 10 Ampèrestunden mit einer mittleren Stromdichte an der Anode von 0,331 A/cm²

51,11 % Aethan
4,55 % Sauerstoff
44,34 % Stickstoff als Gasrest.

Die Temperatur während der Elektrolyse betrug 30°. Das entstehende Kohlendioxyd war natürlich durch die konzentrierte Ammoniaklösung zurückgehalten worden. Zur Absorption mitentweichenden Ammoniakgases wurde das Anodengas über angesäuertem Wasser aufgefangen.

Das Ergebnis der Gasanalyse beweist, dass die Bedingungen für die Kolbe'sche Reaktion erfüllt waren.

Zur Ermittlung der Ausbeute an Harnstoff wurden nach einigen orientierenden Versuchen ammoniakalische Lösungen von Ammonacetat, die in Bezug auf Ammoniak 12-fach und in Bezug auf Ammonacetat 1- bis 12-fach normal waren,

elektrolysiert. Die Elektrolysenprodukte wurden mit Baryumkarbonat auf dem Wasserbad eingedampft, bis kein Geruch nach Ammoniak und Essigsäure mehr wahrzunehmen war. Der Rückstand wurde mit Alkohol extrahiert und nach dem Verdampfen des Alkohols das immer schmierig zurückbleibende Produkt mit Merkurinitrat titriert. In jeweils 10 Ampèrestunden ergaben 100 ccm Lösung, die in Bezug auf Ammoniak 12-n waren, bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,3 A/cm² an der Anode und bei einer Temperatur von 20° bei steigendem Ammonacetatgehalt steigende Ausbeuten an dem oben erwähnten schmierigen Produkt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

| Normalität des Ammonacetats | 1 | 5 | 7 | 8 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ausbeute in Grammen | 0,09 | 0,12 | 0,17 | 0,33 | 0,37 |

Es gelang jedoch nie, kristallisierte Produkte zu erhalten. Die Merkurinitrat-Harnstoffniederschläge wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat wurde mit Baryumcarbonat eingedampft, der Rückstand mit Alkohol extrahiert und der Alkohol verdampft. Auch auf diesem Wege gelang es nicht, ein kristallisiertes Produkt zu erhalten. Es hinterblieben immer schmierige Produkte, die in etwas Wasser aufgenommen mit Salpetersäure keine Fällung ergaben, welche doch für Harnstoff charakteristisch ist. Auch gelang es nicht, mit Perchlorsäure, Goldchlorwasserstoffsäure oder Platinchlorwasserstoffsäure kristallisierte Produkte zu erhalten.

Während der Elektrolysen war immer der Geruch nach Methylamin wahrnehmbar, es konnte jedoch nicht isoliert werden. — Elektrolysiert man in verdünnterer Lösung und mit geringerer Stromdichte, so kommt man natürlich in das Gebiet der Methylalkoholbildung, was wir vermeiden mussten.

Neben diesen Versuchen mit Ammonacetat wurden auch Versuche mit buttersaurem, oxalsaurem und benzoësaurem Ammonium ausgeführt. Buttersaures Ammonium ergab unter den gleichen Bedingungen wie Ammonacetat in 10 Ampère-

stunden in einer in Bezug auf buttersaures Ammon 2×n Lösung eine Ausbeute von 0,10 g Niederschlag mit Merkurinitrat, die sich bei höherer Normalität des Butyrats verschlechterte. Elektrolysen von oxalsaurem Ammonium ergaben nur Trübung infolge der geringen Löslichkeit des Oxalats in Ammoniak. Die aus benzoësaurem Ammonium erhaltenen Produkte waren braun, ebenfalls nicht kristallisierbar und lieferten mit Merkurinitrat gelblichbraune Niederschläge, die bei der Aufarbeitung ebenfalls keinen Harnstoff ergaben.

Die elektrolytische Harnstoffbildung in ammoniakalischer Lösung scheint somit nicht mit der Einwirkung des an der Anode entstehenden Kohlendioxyds auf das Ammoniak der Lösung erklärt werden zu können.

Diese Versuche stimmen insofern mit den rein chemischen Versuchen *Eppingers* überein, als derselbe durch Oxydation von Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure und anderen in ammoniakalischer Lösung mit Permanganat auch keinen Harnstoff erhielt.

---

## Erklärung der Harnstoffbildung bei der Elektrolyse von ammoniakalischen Ammoniumkarbonatlösungen.

Wenn wir die Hypothese, dass Formamid das Zwischenprodukt bei der Harnstoffbildung sei, auch auf die Harnstoffbildung aus Ammoniumkarbonat bezw. Karbaminat anwenden, so müssen wir Reduktion des Karbonats oder Karbaminats annehmen.

*Cœhn* und *Jahn*[1]) ebenso *Lieben*[2]) haben die Bikarbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen elektrolytisch an amalgamiertem Zinkcylinder reduziert und haben immer Ameisensäure erhalten.

*B. Ehrenfeld*[3]) elektrolysierte ammoniakalische Ammonkarbonatlösungen, die nach seinen Angaben sowohl in Bezug

[1]) B. *37*. 2836.
[2]) Monatshefte für Chemie *16*. 211; *18*. 582.
[3]) B. *38*. 4138.

auf Ammonkarbonat als auch auf Ammoniak ziemlich konzentriert waren, sodass die Ammonkarbaminatkonzentration in der Lösung wohl ziemlich gross war. An amalgamiertem Zinkstab als Kathode erhielt er Ameisensäure als Produkt der Elektrolyse. Jedoch erfolgte keine Reduktion an Eisen, Kupfer, Platin, Blei und Nickel. Bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Lösung von Ammonkarbaminat, die er durch Auflösen von frisch bereitetem Ammonkarbaminat in konz. Ammoniak darstellte, erhielt *Ehrenfeld* keine Ameisensäure. Obwohl unsere Harnstoffbildung ein lediglich anodischer Vorgang ist, waren diese Versuche der Reduktionsmöglichkeiten von Karbonaten zu Ameisensäure für uns von Interesse.

## Die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks.

Die elektrolytische Harnstoffbildung aus Ammonkarbaminat erfolgt stets nur in ammoniakreichen Lösungen. Selbstverständlich wird das Ammoniak auch oxydiert und zwar muss als primäres Oxydationsprodukt Hydroxylamin auftreten, welches in unserm Falle als Reduktionsmittel dienen muss. Das Ammoniak wird vermutlich mit folgenden Zwischenstufen bis zu Ammonnitrat oxydiert:

$$NH_3 \longrightarrow NH_2OH \longrightarrow H_2N_2O_2 \longrightarrow HNO_2 \longrightarrow HNO_3$$

Die Elektrolyse sowohl von Ammoniak als auch von Ammonkarbonat ist Gegenstand einer Reihe von Arbeiten gewesen. *Bruno Gerdes*[1]), der als Schüler *Drechsels* die komplexen Platinammoniakkarbonate untersuchte, erwähnt die Bildung von Ammonnitrit und Ammonnitrat. *Ehrenfeld* hat, wie bereits erwähnt, die Reduktion des Ammoncarbonats durchgeführt und hat Ammonformiat erhalten. *E. Constem* und *Hansen*[2]) haben bei niedriger Temperatur aus Ammoniumbikarbonatlösungen an der Anode Ammoniumperkarbonat erhalten. Neueren Datums sind die Arbeiten von *A. Brochet* und

[1]) Journal f. prakt. Chemie (2) *16*. 257 (1882).
[2]) D. R. P. 91612.

*Boiteau* [1]), die ähnliche Resultate erhielten wie *Fr. Fichter* und *Kappeler* [2]), auf deren Arbeit ich nachher eingehen werde. *W. Traube* und *A. Biltz* [3]) haben gezeigt, dass bei Gegenwart von Kupfer glatte Oxydation von Ammoniak an Eisenanoden zu Nitrit und Nitrat erfolgt und zwar in ätzalkalischer Lösung. Der Elektrolyse von reinen Ammoniaklösungen steht nämlich die geringe Leitfähigkeit im Wege. Um dieses Hindernis zu beseitigen, setzte man den Ammoniaklösungen Alkalien oder Neutralsalze zu. *E. Müller* und *Fr. Spitzer* [4]) erkannten bald, dass die Hauptbedingung für die glatte Oxydation in einer gewissen Alkalität der Lösung liegt, dass nämlich mit Zunahme der Alkalität die Nitritbildung zu, die Nitratbildung dagegen abnimmt, und dass eine ausgiebige Nitratbildung nur an Platinanoden erfolgt. *Fichter* und *Kappeler* benützten Ammonkarbonat als Elektrolyt, da bei einer wässrigen Ammonkarbonatlösung infolge der Hydrolyse des Salzes die Bedingung für die Oxydation ohne Zusatz einer fremden Base geschaffen ist, und da ausserdem das Salz viel besser leitet als Ammoniak. Durch geeignete Verdünnung des Elektrolyten, durch Erwärmen der Lösung, sowie durch geringen Ammoniakzusatz erreichten sie eine bedeutend bessere Ausbeute an Nitrat als *Müller* und *Spitzer*. Im günstigsten Falle erhielten jene eine Ausbeute von 96,7 % ohne wesentliche Stromverluste, während *Müller* höchstens 36,8 % Nitrat erhielt neben 0,06 % Nitrit und einen unaufgeklärten Stromverlust von 22,7 %. *Kappeler* und auch *Stutz* gelang es nie, Nitrit nachzuweisen, auch ergaben qualitative Untersuchungen keinen Nachweis von Hydroxylamin. Uebereinstimmend mit diesen Beobachtungen konnte auch ich kein Hydroxylamin finden.

Auf Grund dieser Prüfungen ist anzunehmen, dass Hydroxylamin nur eine schnell übersprungene Zwischenstufe ist. Die nächste Oxydationsstufe ist untersalpetrige Säure

[1]) Bull. Soc. chim. de France (4) *5*. 667 (1909).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie *15* (1909) S. 937; Kappeler, Dissertation Basel 1908.

[3]) B. *37*. 3130 (1904). B. *38*. 828 (1905). B. *39*. 166 (1906).

[4]) B. *38*. 778, 1188. Zeitschr. f. Elektrochemie *11*. 917 (1905).

nach unserer obigen Vermutung. Entsteht in unserem Fall untersalpetrige Säure, so wird ein Teil derselben, da sie sich sehr leicht zersetzt, unter Entwicklung von Stickstoffoxydul zerfallen. Gelang es uns also, in den Anodengasen Stickstoffoxydul nachzuweisen, so war die intermediäre Bildung von Hyponitrose und damit von Hydroxylamin erwiesen.

Eine grosse Schwierigkeit für den Nachweis von Stickoxydul ist sein indifferentes Verhalten gegen Oxydationsmittel, ausserdem seine weitgehende Löslichkeit sowohl in Wasser, als auch in allen anderen Lösungsmitteln. Ein Volum Wasser verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur 0,78 bis 0,86 Volumina Stickoxydul. Die Bildung von Stickoxydul und seine grosse Löslichkeit in Wasser musste auch den Verlust an Anodengas erklären, der sowohl bei eigenen früheren Versuchen, als auch bei Versuchen von *Müller* und *Spitzer*, wie oben erwähnt, festgestellt wurde.

Die Vorgänge an den Elektroden während der Elektrolyse lassen sich folgendermassen veranschaulichen. Die Produkte der elektrolytischen Dissociation nach dem Schema

$$3\ (NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows 6\ NH_4^{\cdot} + 3\ CO_3^{''}$$

unterliegen primär an den Elektroden dem Zerfall

$$6\ NH_4^{\cdot} \longrightarrow 6\ NH_3 + 3\ H_2,\quad 3\ CO_3^{''} \longrightarrow 3\ CO_2 + 3\ O$$

Das Ammoniak wird vom Elektrolyten ebenso wie das Kohlendioxyd wieder aufgenommen. Der frei gewordene Sauerstoff bewirkt die Oxydation des Ammoniaks und zwar in verdünnt ammoniakalischer Lösung der Hauptsache nach zu Ammonnitrat, in konz. Ammoniak dagegen zu Stickstoff. *Kappeler* fand nämlich bei der Analyse der Anodengase aus seinem Elektrolyten keinen Stickstoff, während Stutz bei hoher Ammoniakkonzentration bis zu 100 % Stickstoff erhielt unter geeigneten Bedingungen. Man kann nun annehmen, dass der Stickstoff durch direkte Oxydation des Ammoniaks entsteht nach der Gleichung

$$3\ O + 2\ NH_3 = N_2 + 3\ H_2O\ .$$

Wahrscheinlicher ist die Bildung des Stickstoffs aus dem durch Oxydation des Ammoniaks über Hydroxylamin und untersalpetrige Säure entstandenen Ammonnitrit:

$$2\ NH_3 + 3\ O = NH_4.NO_2 + H_2O$$
$$NH_4NO_2 = N_2 + 2\ H_2O$$

Für diese letztere Annahme spricht die Beobachtung von *Stutz*, dass das Mischungsverhältnis $N_2 : O_2$ des Anodengases für eine bestimmte Ammoniakkonzentration von der bei der Elektrolyse innegehaltenen Temperatur beeinflusst wird und zwar umso stärker, je näher die Ammoniakkonzentration der Lösung bei der kritischen Konzentration von ca. 7 Grammæquivalenten Ammoniak liegt.

Weder *Stutz* noch ich konnten ein Auftreten von Nitrit beobachten; es ist also sehr wahrscheinlich, dass sich das an für sich leicht zersetzliche Ammonnitrit zum grössten Teil in der hochkonzentrierten Ammoniaklösung zersetzt hat unter dem katalytischen Einfluss des Platins, und dass nur ein kleiner Teil weiteroxydiert wurde zu Nitrat. Auch *E. Müller* und *F. Spitzer* sprechen diese Vermutung aus.

Das Volumverhältnis der entstehenden Gase Wasserstoff und Stickstoff muss sich nach obigen Gleichungen verhalten wie 3 : 1.

## Untersuchung der an den Elektroden frei werdenden Gase.

In hochkonzentrierten Ammoniaklösungen wird, wie *Stutz* festgestellt hat, an der Anode lediglich Stickstoff entwickelt neben Spuren von Sauerstoff. Die Versuche wurden ausgeführt im *Wehrlin'schen* Elektrolysator, der mit den Verbesserungen von *Stutz* versehen war. Als Diaphragma wurde ein mit Paraffin getränktes ungeleimtes Blatt verwendet, das nicht ganz bis zum Boden des Gefässes reichte. Als Elektrolyt diente eine ammoniakalische Ammonkarbonatlösung, die 18 Grammæquivalente Ammoniak und 9 Grammæquivalente

Kohlendioxyd enthielt, also eine gesättigte Lösung. Bei einer Stromdichte an der Anode von 0,044 A/cm² und bei einer Temperatur von 17° bis 18° entweicht an der Anode kein Kohlendioxyd und kein Sauerstoff. Das Anoden- und Kathodengas wurde mit Hilfe zweier Gasentbindungsröhren aus Kapillarrohr über Quecksilber getrennt aufgefangen und mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit analysiert. Als Messgefäss wurde eine *Hempel'sche* Gasbürette mit Korrektionsmanometer verwendet. Um zunächst zu sehen, ob die Zusammensetzung des Anodengases während der Elektrolyse sich ändert, wurde Anodengas in drei Portionen aufgefangen und getrennt analysiert. Das beigemengte Ammoniakgas wurde jeweils mit konz. Schwefelsäure, Spuren von Sauerstoff mit Phosphor absorbiert und der Rest mit Wasserstoff und Knallgas zur Explosion gebracht. Wasserstoff und Knallgas wurden natürlich immer vorher auf Reinheit geprüft. Die durch Explosion mit Wasserstoff erfolgte Kontraktion wurde als Stickstoffoxydul berechnet. Die erfolgte Kontraktion entspricht gerade dem Volumen Stickoxydul nach der Gleichung

$$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O \cdot$$

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

| Angewandte Gasmenge | nach Absorpt. mit P. | Vom Rest je 2 Port. explodiert | Kontraktion | % $N_2O$ | % Sauerstoff |
|---|---|---|---|---|---|
| I 68,4 ccm | 68,0 ccm | 1. 33,6 ccm | 1,6 | 4,8 | 0,6 |
| | | 2. 35,0 „ | 1,8 | 5,1 | |
| II 66,0 „ | 65,4 „ | 1. 31,6 „ | 1,4 | 4,5 | 0,9 |
| | | 2. 32,4 „ | 1,6 | 4,9 | |
| III 71,0 „ | 70,4 „ | 1. 30,0 „ | 1,4 | 4,7 | 0,8 |
| | | 2. 33,7 „ | 1,8 | 5,4 | |

Wir erhalten also im Durchschnitt eine Kontraktion, die 4,9 % $N_2O$ entspricht. Auch bleibt die Zusammensetzung der Gase während der Elektrolyse konstant, wenn man die kleinen Abweichungen, die innerhalb der Versuchsfehler liegen, nicht berücksichtigt.

Um nun das genaue Verhältnis von Anodengas zu Kathodengas festzustellen, wurden die beiden getrennt über Quecksilber unter coulombmetrischer Messung der durchgeleiteten Strommenge aufgefangen. Die Analyse ergab merkwürdigerweise ein beträchtliches Mehr der Kathodengasmenge gegenüber der Anodengasmenge. Die abgeschiedene Kupfermenge betrug 0,14 g, was einem Wasserstoffvolumen von 225,4 ccm entsprechen würde. Diese Zahl dividiert durch drei muss die Zahl der ccm Stickstoff, des Anodengases, ergeben nämlich 75,1 ccm.

Es wurden 266,8 ccm Kathodengas, und nur 57,0 ccm Anodengas gefunden. Die Analyse des Anodengases ergab ungefähr dieselben Zahlen wie oben, nämlich

$$1{,}06\,\%\ O \qquad 5{,}2\,\%\ N_2O \qquad 94{,}74\,\%\ N.$$

Die Analyse des Kathodengases das nur reinen Wasserstoff hätte enthalten sollen, ergab die Anwesenheit von 11,6 % Stickstoff, wie folgende Tabelle zeigt, in der die Resultate zweier Analysen zusammengestellt sind:

| Abgemessenes Volum | + O | nach der Explosion | nach Absorpt. m. Pyrogallol | % N |
|---|---|---|---|---|
| I. 32,2 | 93,8 | 49,0 | 3,8 | 11,9 |
| II. 36,8 | 68,8 | 17,6 | 4,2 | 11,4 |

In 57 ccm Anodengas befinden sich 3 ccm Stickoxydul, die 4,5 ccm $N_2$ | $O_2$ entsprechen, also würde sich die Menge des Anodengases auf 58,5 ccm verbessern.

Die Anwesenheit von Stickstoff im Anodengas liess natürlich den Verdacht aufkommen, dass vielleicht Stickstoff nach dem Kathodenraum hinüberdiffundiert sein könnte, obwohl es bei der Anordnung des *Wehrlin'schen* Elektrolysators nicht gerade als wahrscheinlich erschien. Die Versuche wurden wiederholt mit einer Tonzelle als Diaphragma. Es wurde jedoch auch hier dieses Plus an Kathoden- bezw. Minus an Anodengas gefunden, wenn auch nicht ganz dieselben Zahlen

für das Kathodengas. Die im Coulombmeter abgeschiedene Kupfermenge von 0,5149 g entspricht einem Volumen von 181,2 ccm Wasserstoff entsprechend 60,8 ccm Stickstoff. Gefunden wurde jedoch 197,4 ccm Kathodengas und 51,6 ccm Anodengas. Die Analyse des Anodengases stimmt mit den früheren Analysen überein, nämlich

$$0\,\%\ O \qquad 4{,}6\,\%\ N_2O \qquad 95{,}4\,\%\ N.$$

Die Analyse des Kathodengases ergab allerdings etwas kleinere Zahlen für Stickstoff nämlich nicht ganz 4 % im Mittel, wie folgende Zahlen zeigen:

| | Gasvolum | + O | nach der Explosion | nach Abs. mit Pyrogallol | % N |
|---|---|---|---|---|---|
| I. | 27,1 | 50,2 | 10,2 | 1,0 | 4 |
| II. | 24,8 | 49,0 | 12,4 | 0,8 | 3,3 |

Es wurde also auch mit dieser Versuchsverbesserung ein Auftreten von N im Kathodengas festgestellt. Es sei noch bemerkt, dass selbstverständlich immer zunächst vor dem Auffangen der Gase alle Luft aus dem Apparat verdrängt wurde.

*Harrison, E. Patten* und *W. J. M. Caughey* [1]) beschäftigten sich mit der elektrochemischen Reduktion der Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Kupfersulfat an einer Kupferkathode. Bei der Reduktion des Kaliumnitrats erhielten sie in der Kathodenflüssigkeit beträchtliche Menge von Hydroxylamin und in Kathodengas Stickstoff. Auf Grund dieser Beobachtungen nehmen sie an, dass möglicherweise die Stickstoffentwicklung an der Kathode eintritt infolge der Reduktion des Hydroxylamins durch daraus gebildetes Hydrazin nach folgenden Gleichungen:

$$2\ NH_2.OH + H_2 = N_2H_4 + 2\ H_2O \text{ und}$$
$$N_2H_4 + 2\ NH_2.OH = N_2 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O.$$

[1]) American Elektrochemical Society *12*. 325 (1907); *15*. 535 (1909); *17*. 378 (1910).

Obwohl bei diesen Untersuchungen wesentlich andere Bedingungen eingehalten worden sind, als bei den unsrigen, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dass auch in unserer Lösung solche Zwischenprodukte entstehen konnten, obwohl Hydrazin weder von *Kappeler* und von *Stutz* noch von mir nachgewiesen werden konnte. Auch ist es nicht gerade wahrscheinlich, dass in der von mir angewendeten kurzen Elektrolysendauer Hydroxylamin vom Anodenraum nach dem Kathodenraum durch die Tonzelle durchdiffundiert ist. Andererseits spricht für die Annahme, dass im *Wehrlin'schen* Elektrolysator, wo Anolyt und Katholyt sich leicht mischen können, grössere Zahlen für Stickstoff im Kathodengas gefunden wurden, als bei der Elektrolyse mit Tonzelle, wo die Diffusion nicht so rasch erfolgen kann. Jedoch würde sich nach obigem Vorgang das Volum des Kathodengases nicht ändern, da für ein verbrauchtes Volum Wasserstoff ein Volum Stickstoff auftreten würde. Das Missverhältnis der beiden Gasmengen würde also durch diese Annahme auch nicht aufgeklärt.

Das Mittel für das gefundene Stickoxydul aus allen Versuchen beträgt 4,8 Prozent.

Eine Möglichkeit des Nachweises von Stickstoffoxydul bietet seine Eigenschaft, eine Lösung von Kaliumammonium in flüssigem Ammoniak zu entfärben, wobei nach *Joannis* [1]) folgender Vorgang vor sich geht:

$$N_2O + N_2H_6K_2 = NH_2K + NH_3 + KOH + N_2.$$

Bei längerer Einwirkung und auch bei obiger Reaktion tritt Zersetzung ein nach

$$2\ NH_2K + N_2O = N_3K + KOH + NH_3.$$

Ich stellte also eine verdünnte Lösung von Kalium in verflüssigtem Ammoniak her, indem ich sehr wenig Kalium anwendete und darüber getrocknetes Ammoniak leitete. Durch die erhaltene blaue Flüssigkeit leitete ich das Anodengas,

[1]) C. R. *118*. (1894) 713; J. B. 1894, 428.

welches ich zuvor zur Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallol und durch ein Chlorcalciumrohr geleitet hatte. Nach einiger Zeit trat Gelbfärbung und nach etwa zwei Stunden Entfärbung der Lösung ein.

Durch diese Sicherstellung der Anwesenheit eines Oxydationsproduktes des Hydroxylamins d. h. der untersalpetrigen Säure, die ja aus Hydroxylamin entsteht, war also die Bildung von Hydroxylamin als erste Oxydationsstufe des Ammoniaks nachgewiesen.

Wir waren also berechtigt, anzunehmen, dass das Hydroxylamin bei der Elektrolyse des Ammonkarbaminats an der Anode entstehe und daselbst sofort reduzierend auf das Karbaminsäure-Ion einwirke etwa nach der Gleichung

$$4\,NH_2\,COO' + 6\,NH_2\,OH \longrightarrow 4HCONH_2 + 3H_2\,N_2\,O_2 \mid 4H_2O.$$

Das Formamid wird dann, wie bewiesen, zu Harnstoff oxydiert.

## Experimentelle Untersuchung der Einwirkung von Hydroxylamin auf Karbaminat.

Um die Einwirkung von Hydroxylamin auf Ammonkarbaminat chemisch nachzuahmen, wurde zunächst eine Lösung, die sowohl in Bezug auf Ammoniak als auch auf Ammonkarbonat gesättigt war, mit Hydroxylaminchlorhydrat mehrere Tage stehen gelassen. Darauf wurde sie mit Baryumkarbonat, wie bereits öfters angegeben, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Im Baryumkarbonatrückstand wurde auf Ameisensäure, jedoch ohne Erfolg geprüft. Etwa vorhandenes Formamid wäre beim Eindampfen auf dem Wasserbad verseift worden und hätte sich als Baryumformiat vorfinden müssen. Die Prüfung auf Ameisensäure neben Hydroxylamin wird am besten mit Merkurichlorid ausgeführt, welches wohl durch die Ameisensäure, jedoch nicht durch Hydroxylamin reduziert wird zu Kalomel. Diese Reaktion gestattet, minimale Spuren von Ameisensäure bei längerem

Erhitzen auf dem Wasserbad nachzuweisen. Das Alkoholextrakt ergab beim Eindampfen keinen Rückstand. Eine wässrige Hydroxylaminlösung, die durch Einwirkung von Hydroxylaminsulfat auf die æquivalente Menge Baryumhydroxydlösung erhalten wurde, ergab nach mehrtägigem Stehen mit konz. ammoniakalischer Karbaminatlösung bei der Aufarbeitung sowohl bei der Prüfung auf Ameisensäure, als auch bei der Prüfung auf Harnstoff mit Merkurinitrat schwache Trübung. Um günstigere Resultate zu erhalten, wurden die Versuchsbedingungen nach allen Seiten variiert. Zunächst stellte ich wasserfreies Hydroxylamin und Ammoniumkarbaminat dar, um die Reaktion in wasserfreiem Zustande zu studieren, da man annehmen kann, dass sich die frisch entladenen Moleküle unmittelbar an den Elektroden in wasserfreiem Zustande befinden.

Wasserfreies, krystallisiertes Hydroxylamin stellt man nach *Lobry de Bruyn*[1]) und nach etwas verbesserter Methode nach *Brühl*[2]) dar aus Natriummethylat und Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol. Man giesst æquivalente Mengen von Natriummethylat und von einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Methylalkohol zusammen, filtriert von ausgeschiedenem Natriumchlorid ab und destilliert den Alkohol so rasch wie möglich im Vakuum ab. *Brühl* empfiehlt, gleich von Anfang bei hohem Vakuum zu destillieren, zur Kühlung Eiswasser durch den Kühler zu leiten und die Vorlage des Apparates in ein Eis-Kochsalzgemisch zu stellen. Die besten Ausbeuten an Hydroxylamin erhielt ich beim Arbeiten mit kleinen Mengen, etwa 70 g Hydroxylaminchlorid, da es erforderlich ist, die ganze Operation auf einmal hintereinander durchzuführen, während bei den grossen Mengenverhältnissen, die *Bruyn* angibt, längere Zeit zur Aufarbeitung erforderlich ist. Ich erhielt Ausbeuten bis 75 % der Theorie. Die Destillation ist unter Beobachtung von Vorsichtsmassregeln vorzunehmen, da das Hydroxylamin sehr explosiv ist.

[1]) Rec. trav. chim. Pays Bas. *10* (1891) 100, *11* (1892) 18, J. B. (1891) 421.

[2]) B. *26*. 2808 (1893).

*Lobry de Bruyn*[1]) empfiehlt, zwischen zwei Fensterscheiben aus dickem Glas zu arbeiten. Das Hydroxylamin destilliert bei 56—57° unter einem Druck von 22 mm. Der Schmelzpunkt liegt bei 32—33°. Es kristallisiert in farblosen Nadeln und Lamellen. Ueber 20° tritt kontinuierliche Gasentwicklung ein, indem es hauptsächlich in $N_2O$, N und $NH_3$ zerfällt.

Das für unsere Versuche verwendete Ammonkarbaminat wurde durch Vereinigung von Kohlendioxyd und Ammoniak[2]) dargestellt. In einem langen weiten Glascylinder wurde trockenes Ammoniak aus der Bombe von der einen Seite und trockenes Kohlendioxyd von der andern Seite des Cylinders eingeleitet. An einem Kühlrohr aus Glas, das längs durch die Mitte des Cylinders geführt wurde, setzte sich das entstehende Ammoniumkarbaminat grösstenteils ab. Leitet man nach beendigter Reaktion zuerst heisses und dann kaltes Wasser durch das Kühlrohr, so ist das Karbaminat leicht davon abzutrennen. In luftdicht verschlossenen Flaschen kann es lange unzersetzt aufbewahrt werden. An der Luft geht es bald durch Wasseraufnahme in Ammoniumkarbonat über.

Ich liess nun wasserfreies Hydroxylamin auf frisch bereitetes Ammonkarbaminat einwirken, indem ich zunächst æquivalente Mengen beider Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage im zugeschmolzenen Rohr stehen liess. Bei der üblichen Aufarbeitung des Produktes ergab sich bei der Prüfung auf Ameisensäure nur schwache Trübung. Um die Einwirkung des Hydroxylamins bei der Wärme zu studieren, erhitzte ich in zugeschmolzenen Röhren die beiden Körper in variierten Verhältnissen auf 60—100° während 4—12 Stunden im Bombenofen.

Auch hier konnte ich bei der Aufarbeitung beim Nachweis auf Ameisensäure nur Trübung erhalten.

Um die Bedingungen mehr den Verhältnissen der Elektrolyse anzupassen, gab ich in die Röhren 5 bis 10 ccm flüssiges Ammoniak. Dieses hatte ich dargestellt durch Abkühlen von

[1]) B. *27* (1894) 967.
[2]) *Wöhler*, Pogg. 12. 253 (1828)

Ammoniakgas aus einer Bombe mit einem Gemisch von Kohlendioxydschnee und Aceton. Die Röhren liessen sich bis 70° erhitzen, darüber erhitzt, explodierten sie.

Allein diese Versuche ergaben auch kein besseres Resultat als die vorigen Versuche. Ebenso blieb die Zugabe von blankem Platin oder Platinmoor als Katalysator ohne Erfolg. Die Produkte zeigten auch hier immer schwache Trübung mit Merkurichlorid beim Erhitzen. Alle Produkte zeigten jedoch mit *Griess'schem* Reagens deutliche Rosafärbung, als Nachweis von salpetriger Säure. Das Hydroxylamin war also doch zu einem kleinen Teil oxydiert worden, denn das frische Hydroxylamin zeigte vor dem Verbringen in die Röhren keine Färbung mit *Griess'schem* Reagens.

Es stand nun noch eine Möglichkeit offen, nämlich ob es sich auch hier um die Reduktion des sauren Carbonations handelt, wie bei *Cœhn* und *Jahn,* die annehmen, dass nur durch die Reduktion des sauren Karbonats Reduktion zu Ameisensäure erfolge. Man kann immerhin annehmen, dass unmittelbar an den Elektroden auch in den stark ammoniakalischen Lösungen das Hydrokarbonation kurze Zeit existenzfähig sei und dann durch das ebenfalls an der Anode entstehende Hydroxylamin reduziert werden könne.

Um auch diese Eventualität in vitro zu untersuchen, liess ich sowohl auf saures als auch auf käufliches Ammonkarbonat im zugeschmolzenen Rohr Hydroxylamin in der Wärme einwirken, und zwar erwärmte ich auf 90°. Bei der Prüfung auf Ameisensäure erhielt ich nach dem Oeffnen der Glasröhren etwas bessere Fällung mit Merkurichlorid als bei den Versuchen mit Karbaminat. Auch Versuche unter Zusatz von verflüssigtem Ammoniak wurden ausgeführt, jedoch auch mit demselben Erfolg, wie ohne Ammoniak. Es scheint also damit erwiesen zu sein, dass es nur das frisch auftretende saure Karbonation ist, das zu Ameisensäure reduziert werden kann.

## Einwirkung von Hydroxylamin auf Formamid.

Um die Misserfolge bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ammoniumkarbaminat auf ihren Grund zu untersuchen, war es nötig, auch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Formamid zu untersuchen, da Formamid bei der Reduktion des Karbaminats wohl entstanden sein konnte, jedoch mit Hydroxylamin gleich weiter reagiert haben konnte. Von solchen Reaktionsprodukten könnte zunächst Formhydroxamsäure in Frage kommen.

Hydroxamsäuren entstehen nach *C. Hoffmann* [1]) durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur auf Fettsäureamide nach der Gleichung

$$C_nH_{2n} + {}_1CONH_2 + NH_2\,OH = NH_3 + C_nH_{2n}\,C.OH : NOH.$$

Formamid reagiert also mit Hydroxylamin unter Bildung von Formhydroxamsäure:

$$HCONH_2 + NH_2OH = NH_3 + HC\begin{matrix}=NOH\\ -OH\end{matrix}.$$

*C. Schröter* [2]) erhielt die Formhydroxamsäure durch Vermischen einer Lösung von reinem Hydroxylamin in Methylalkohol mit Ameisensäureester. *Miolati* [3]) stellte die Hydroxamsäuren der Fettreihe dar durch Erwärmen von salzsaurem Hydroxylamin mit Säureanhydriden.

Für unseren Fall kommt natürlich nur die erste Darstellungsweise nach *Hoffmann* in Betracht.

Die Formhydroxamsäure bildet glänzende Blättchen, die bei 80° schmelzen. Mit Ferrichlorid gibt sie, wie alle Hydroxamsäuren, auch in grosser Verdünnung in neutraler und saurer Lösung eine intensiv kirschrote Färbung, durch ammoniakalische Kupferlösung wird ein grünes Kupfersalz gefällt.

[1]) B. *22*. 2854.
[2]) B. *31*. 2190.
[3]) B. *25*. 699.

War bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ammonkarbaminat Formamid entstanden, so musste dieses mit überschüssigem Hydroxylamin Formhydroxamsäure gebildet haben und als solche nachzuweisen sein. Die oben erhaltenen Produkte wurden deshalb alle auf die Anwesenheit von Formhydroxamsäure mit Ferrichlorid geprüft; es konnte jedoch nie eine Rotfärbung beobachtet werden.

Formamid mit Hydroxylamin unter den Bedingungen, die für Karbaminat und Hydroxylamin beschrieben wurden [1]), gab natürlich Formhydroxamsäure.

Ein anderer Körper, der zu Irrtümern führen konnte, war eventl. das Isuretin oder Methenylamidoxim.

Nach *Lossen* und *Schifferdecker* [2]) wird es erhalten aus Hydroxylaminnitrat, alkoholischer Kalilauge und starker Blausäure. Eine verbesserte Darstellung gibt *Nef* [3]) an. Man vermischt eine Lösung von Hydroxylaminchlorid und Kaliumcyanid und lässt in flachen Schalen verdunsten. Der Rückstand wird mit warmem Alkohol extrahiert. Beim Erhalten des Alkohols kristallisiert das Isuretin in rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 114—115° aus. Isuretin ist isomer mit Harnstoff. Beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung gehen hauptsächlich zwei Umsetzungen vor sich. Die erste ist die Spaltung des Isuretins unter Wasseraufnahme in Ameisensäure, Ammoniak und Hydroxylamin, resp. die Zersetzungsprodukte des letzteren Stickstoff, Ammoniak und Wasser. Die zweite Umsetzung besteht in der Umwandlung des Isuretins in Harnstoff. Statt eines Teiles des Harnstoffs treten einerseits seine Umsetzungsprodukte Kohlensäure und Ammoniak, andererseits verschiedene andere Amide der Kohlensäure auf. Das

---

[1]) Bei der Aufarbeitung eines solchen Produktes, das mit Platinmoor und flüssigem Ammoniak eingeschmolzen 2 Monate gestanden hatte bei Zimmertemperatur, wurde nach dem Eindampfen mit Baryumkarbonat, wobei die Formhydroxamsäure in CO und $NH_2OH$ zerfällt, und nach Eindampfen des Alkoholextraktes sehr wenig Produkt erhalten, das in $H_2O$ aufgenommen mit Merkurinitrat den typischen Merkurinitratharnstoffniederschlag gab.

[2]) Ann. *166*. 295.

[3]) *Nef*, Ann. *280*. 320.

Isuretin erzeugt in Kupferlösungen einen dunkelgrünen Niederschlag, in einer Lösung von Merkurichlorid einen hellgelben Niederschlag.

Bei unsern Versuchen hätte Isuretin eventl. entstehen können durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Formamid etwa nach der Gleichung:

$$HCONH_2 + H_2NOH \longrightarrow HC\begin{cases} NH_2 \\ NOH \end{cases} + H_2O.$$

Dieser Körper konnte jedoch bei keinem Versuche nachgewiesen werden bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ammonkarbarminat. Ebenso war es nicht möglich, aus Hydroxylamin und Formamid Isuretin zu bekommen, da dabei, wie oben ausgeführt wurde, Formhydroxamsäure entsteht. Wäre bei den Versuchen mit Karbaminat Isuretin entstanden, so wären nach dem Eindampfen der Produkte mit Baryumkarbonat seine Umwandlungsprodukte Ameisensäure und Harnstoff nachzuweisen gewesen, was jedoch nie der Fall war.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin gleichgültig in welcher Form auf Ammonkarbaminat entsteht also weder Formhydroxamsäure noch Isuretin.

Die Reduktion des Karbaminats oder Karbonats zu Formamid oder Ameisensäure findet auf diesem rein chemischen Wege mit Hydroxylamin nur in ganz minimaler Menge statt, was mit der Ansicht *Cœhn* und *Jahns* insofern übereinstimmt, als es lediglich das frisch entstehende $HCO_3$-Ion ist, das zu Ameisensäure reduziert wird.

## Die rein chemische Oxydation von Ammonium-Karbaminat.

Um die Frage zu entscheiden, ob wir es bei der Harnstoffbildung aus Karbaminat lediglich mit einer elektrochemischen Reaktion zu tun haben, war auch die rein chemische Oxydation einer ammoniakalischen Lösung von Ammoniumkarbonat zu studieren. Ich wählte zu diesem Zwecke als Oxydationsmittel

Permanganat, dessen oxydierende Wirkung der Wirkung des elektrischen Stromes sehr nahe kommt. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung wird die Permangansäure bis zu Mangandioxyd reduziert nach der Gleichung

$$2\ KMnO_4 = K_2O + 2\ MnO_2 + 3\ O.$$

Natürlich wird auch hier das Ammoniak der Lösung oxydiert. Oxydiert man Ammoniak mit einer konz. Lösung von Kaliumpermanganat in der Wärme, so entsteht Ammonnitrit [1]).

Nach *Jones* [2]) verläuft die Reaktion nach der Gleichung:

$$8\ KMnO_4 + 8\ NH_3 = 4\ Mn_2O_3 + KNO_3 + KNO_2 + 6\ KOH + 3\ H_2O + 3\ N_2.$$

In der Kälte tritt die Reaktion erst nach einiger Zeit ein, viel schneller bei Gegenwart von Ameisensäure [3]) oder andern organischen Substanzen; hierbei wird in der Kälte das Ammoniak nur langsam, in der Wärme und zumal bei Gegenwart von Platinmoor schnell zu Nitrit oxydiert [4]).

Da sich die Erdalkalipermanganate in Wasser viel leichter lösen, als die Alkalipermanganate, verwendete ich Calciumpermanganat. Auf eine mit Ammonkarbonat und mit Ammoniak gesättigte Lösung liess ich unter Eiskühlung und Ammoniakeinleiten eine konzentrierte Lösung von Calciumpermanganat eintropfen bei tüchtigem Rühren mit einer Turbine. Die Anwesenheit von Hydroxylamin, entstanden durch die Oxydation des Ammoniaks, konnte ich nicht nachweisen. Das oxydierte Produkt zeigte Nitritreaktion mit *Griess'schem* Reagens. Die mit aufgeschlemmtem Baryumkarbonat eingedampfte Lösung hinterliess nach dem Extrahieren des Baryumcarbonatrückstandes nur wenig schmieriges Produkt, das weder die Reaktion der Ameisensäure noch die des Harnstoffs ergab, wohl aber die des Ammonnitrats.

---

[1]) *Tamm* Chem. N. *25* (1872) 25 und 47.
[2]) Chem. N. *37*. 36 (1878). J. Chem. Soc. (London) *33* (1878) 95.
[3]) *Péan de Saint Gilles* Ann. Chim. Phys. (3) *55* (1859) 374.
[4]) *Schönbein* J. prakt. Chem. *75*, 99, 101; J. B. (1858), 56.

Dieses negative Resultat wird bestätigt durch die Untersuchungen *Hofmeisters* und *Halseys,* die weder bei der Oxydation von Ammonkarbonat noch von Ammonkarbaminat in ammoniakalischer Lösung mit Permanganat Harnstoff erhielten. *Halsey* konnte dabei auch kein Formamid und keine Oxaminsäure nachweisen.

---

Wenn wir die Resultate unserer Untersuchungen zusammenfassend überblicken, finden wir einerseits die Uebereinstimmung der Resultate bei der elektrolytischen Oxydation mit denen bei der rein chemischen Oxydation bei Methylalkohol, Formamid und Weinsäure, andererseits das verschiedene Verhalten des Ammonkarbaminats bei der elektrolytischen und bei der chemischen Oxydation. Dieses verschiedene Verhalten lässt sich auf zwei Arten erklären. Bei der rein chemischen Reaktion geht die Oxydation des Ammoniaks so rasch über die Oxydationsstufe des Hydroxylamins hinweg, dass dasselbe gar keine reduzierende Wirkung auf das Karbaminat oder Karbonat ausüben kann. Oder aber es ist eine spezifische Reduktion des $HCO_3$-Ions, das nur an der positiven Elektrode auftreten kann, nicht aber bei der Oxydation mit Permanganat in der konzentriert ammoniakalischen Lösung.

# II. Die elektrolytische Oxydation der Alkohole in ammoniakalischer Lösung.

# Einleitung.

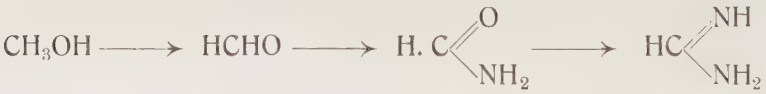
Die elektrolytische Oxydation von Alkoholen in saurer oder in alkalischer Lösung ist schon öfter untersucht worden. Die Oxydation führt meistens über den Aldehyd zur Säure, oder zum Zerfall des Moleküls. Die elektrolytische Oxydation einiger Alkohole in ammoniakalischer Lösung hat *Stutz*, jedoch noch ohne auf den Reaktionsmechanismus näher einzugehen, untersucht. Ein Zufall gab die Veranlassung zu dieser Untersuchung. Bei der Elektrolyse von Ammonkarbaminat, das *Stutz* durch Einleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak in absoluten Alkohol erhalten hatte, und dem noch Alkohol anhaftete, erhielt er Acetamidinnitrat, indem der Alkohol mit Ammoniak bei der Oxydation Acetamidin, und das Ammoniak Nitrat liefert. Als erste Oxydationsstufe des Alkohols nahm *Stutz* Acetaldehyd an, den er auch während der Elektrolyse und beim Eindampfen des Produktes am Geruch wahrnehmen konnte; Acetaldehyd würde mit dem Ammoniak der Lösung zu Aldehydammoniak zusammentreten, der dann durch weitere Oxydation Acetamidin bilden würde. Bei der Ausdehnung der Reaktion wählte *Stutz* zunächst Propylalkohol, der in Ammonkarbonatlösung an einer Platinanode oxydiert Propionamidinnitrat lieferte. Weitere Versuche mit Glykol, Glycerin und Benzylalkohol ergaben negative Resultate. Ebenso bildete Methylalkohol unter denselben Bedingungen oxydiert kein Formamidin, sondern Harnstoff.

*Stutz* stellte daher die Hypothese auf, dass nur diejenigen Aldehyde Amidine liefern, die normal zusammengesetzte Aldehydammoniake geben können; es werden sich also nur diejenigen Alkohole für die Reaktion eignen, die als Oxydationsprodukte normal reagierende Aldehyde geben.

# Hauptteil.

## Die elektrolytische Oxydation des Methylalkohols.

Die elektrolytische Oxydation des niedersten Gliedes der Alkohole der Fettreihe, des Methylalkohols wurde ja bereits eingehend besprochen. Methylalkohol gibt in saurer Lösung Formaldehyd und Ameisensäure, in ammoniakalischer jedoch kein Formamidinnitrat, sondern Harnstoff. Methylalkohol hätte sich bei der Oxydation etwa nach folgendem Schema verhalten müssen, das sich für die Oxydation des Aethylalkohols, wie wir unten sehen werden, als richtig erweist:



Jedoch tritt die erste Oxydationsstufe, der Formaldehyd nicht nachweisbar auf, sondern ist höchstens eine schnell durchlaufene Zwischenstufe. Geht man bei der Oxydation aus von Formaldehyd, so findet man, dass dieser einfach mit dem Ammoniak unter Bildung von Hexamethylentetramin reagiert, Formamidin jedoch erhält man dabei nicht.

## Die elektrolytische Oxydation des Aethylalkohols.

Bei der elektrolytischen Oxydation des Aethylalkohols in saurer Lösung erhält man in schwefelsaurer Lösung nach *Renard* [1]) Aldehyd, Aethylformiat, Aethylacetat und Ameisensäure, [2]) bei der Oxydation in einer Lösung von Kaliumacetat [3]) aethylkohlensaures Kalium.

[1]) Ann. chim. phys. (5) *17*. 290.
[2]) *Renard*, Comptes rend. *80*. 105.
[3]) *Habermann*, Monatshefte für Chemie *7*. 529.

Bei der elektrolytischen Oxydation des Aethylalkohols in ammoniakalischer Lösung tritt als erstes Oxydationsprodukt ebenfalls Aldehyd auf, sehr deutlich wahrnehmbar am Geruch und namentlich bei der Aufarbeitung nicht genügend oxydierter Produkte. Man erhält dabei harzige, braune Kondensationsprodukte des Acetaldehyds.

Ein Teil des Aldehyds tritt mit dem Ammoniak zu Aldehydammoniak zusammen, ein Teil wird durch den Strom weiteroxydiert zu Essigsäure, die in den Produkten der Elektrolyse nachgewiesen wurde, und ein Teil kondensiert sich namentlich bei hoher Stromdichte und bildet beim Aufarbeiten schmierige Nebenprodukte. Die Kondensationsprodukte werden umso vollständiger zu Essigsäure oxydiert, je grösser der Stromüberschuss ist. Der Teil nur, der sich mit Ammoniak zu Aldehydammoniak vereinigt hat, wird durch den Strom weiter zu Acetamidin oxydiert uud bildet mit dem durch die Oxydation des Ammoniaks entstandenen Nitration das Acetamidinnitrat.

Es handelte sich nun darum, die Reaktion eingehender zu studieren und die Bedingungen für die beste Ausbeute zu finden. Schon *Stutz* hatte festgestellt, dass man bei der Elektrolyse in gewöhnlicher Ammonkarbonatlösung eine Stromdichte von 0,02 A/cm$^2$ an der Anode nicht überschreiten darf, widrigenfalls die Menge der verunreinigenden Produkte wesentlich zunimmt. Bei Zusatz von Ammoniak erhält man jedoch auch bei höherer Stromdichte ziemlich reine Produkte, eine Frage, auf die wir später noch zu sprechen kommen. Auch war vorauszusehen, dass, wenn man die für das Acetamidin erforderliche Nitratmenge von Anfang an zusetzt, und es also nicht den zufälligen Verhältnissen bei der Elektrolyse überlässt, ob das Nitration in æquivalenter Menge zum Acetamidin entsteht, nicht soviel Acetamidin verloren gehen wird. Als Elektrolyt wurde eine ammoniakalische Lösung von Ammonkarbonat gewählt, die in Bezug auf Ammonkarbonat doppeltnormal, in Bezug auf Ammoniak ein- bis zwölffach- normal war. Auch wurde durch orientierende Versuche festgestellt, dass die Grösse der Kathode ebenfalls von Einfluss auf die Ausbeute ist. Bei hoher Stromdichte an der Kathode wurden

schlechtere Ausbeuten erhalten als bei niederer Stromdichte, offenbar infolge Zerstörung des Nitrations durch Reduktion. Bei einer Stromdichte von 0,01 A/cm² an der Anode und einer Stromdichte von 0,005 A/cm² an der Kathode wurden die besten Ausbeuten an Acetamidinnitrat erzielt. Als Elektrodenmaterial diente lediglich Platin und zwar als Anode ein Drahtnetz und als Kathode ein Platinblech. Ich ging also zunächst von Alkohol aus. Derselbe wird in der ammoniakalischen Lösung etwa nach folgendem Schema oxydiert, und danach wurde auch die angewendete Strommenge berechnet:

$$CH_3CH_2OH + O_2 + 2NH_3 = CH_3C{:}NH.NH_2 + 3H_2O.$$
(4 Farad)

Die Produkte der Elektrolysen wurden analog den Harnstoffprodukten aufgearbeitet. Nach mehrmaligem Eindampfen mit aufgeschlemmtem Baryumkarbonat auf dem Wasserbad wurde der Rückstand mit Alkohol sorgfältig extrahiert, der Alkohol verdampft, der Rückstand, wenn nötig, auf dem Tonteller getrocknet, aus Alkohol umkristallisiert und jeweils der Schmelzpunkt bestimmt. Der Schmelzpunkt des Acetamidinnitrats liegt nach *Stutz* bei 189°. Die Ausbeutebestimmung des Acetamidinnitrats leidet an einer gewissen Unsicherheit. Macht man die Ausbeutebestimmungen nach dieser von mir angewendeten Methode, so gehen immer kleine Mengen, die sich auf dem Wasserbad bei dem oftmaligen Eindampfen zersetzen, verloren. Das oftmalige Eindampfen mit Baryumkarbonat ist deshalb erforderlich, weil das Ammonnitrat auf keine andere Weise von dem Acetamidinnitrat zu trennen ist, als auf diese Art. Acetamidin gibt nämlich keine unlöslichen Salze oder Kondensationsprodukte, vermittelst derer man das Amidin von dem Ammonnitrat trennen könnte. Zwar geben die Amidine mit Pikrinsäure schwerlösliche Pikrate,[1]) jedoch ist die Fällung mit Pikrinsäure, wie ich durch Versuche feststellte nicht quantitativ, sodass sie für unsere Zwecke keine Verwendung finden konnte. Ebenso ergaben die Versuche, mit Perchlorsäure und

[1]) *W. Dieckemann* B. *25*, 547.

andern Säuren schwerlösliche Salze zu bekommen, negative Resultate. Ich versuchte auch nach *Kunkell* [1]) mit $\omega$-Bromacetophenon ein für meine Zwecke geeignetes unlösliches Kondensationsprodukt zu erhalten, was ebenfalls ohne Erfolg blieb.

Bei den Elektrolysen, die unter den genannten Bedingungen ausgeführt wurden, zeigte sich eine Steigerung der Ausbeute mit Erhöhung der Strommenge. Elektrolysen mit der nach obiger Gleichung berechneten Strommenge ergaben meist schmierige Produkte; mit doppelter Strommenge wurden bereits reine Produkte erhalten, deren Menge sich bei Anwendung dreifacher Strommenge noch erhöhte. Vierfache Strommenge zeigte keine Vermehrung der Ausbeute mehr. Angewendet wurden jeweils 2,3 g Alkohol unter Zusatz von 4 g Ammonnitrat in 100 ccm. Lösung. Die Temperatur wurde konstant auf 14° gehalten. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Grammæquivalente $NH_3$ im Liter | berechnete Strommenge | Stoffausbeute an Acetamidinnitrat in Prozenten |
|---|---|---|
| 2 | 1-fach | 4,6 |
| 6 | 2-fach | 9,58 |
| 12 | 2-fach | 3,8 |
| 2 | 3-fach | 4,0 |
| 6 | 3-fach | 10,74 |
| 10 | 3-fach | 7,93 |

Die Kurve 1 in dem weiter unten aufgezeichneten Koordinatensystem repräsentiert die gefundenen Zahlen für die Elektrolysen mit dreifacher Strommenge. Wir sehen sowohl bei

[1]) B. *34*. 637.

den Elektrolysen mit zwei-, als auch bei denen mit dreifacher Strommenge ein Wachsen der Ausbeute bis sechsfach-normal Ammoniak und darauffolgendes Sinken.

## Elektrolytische Oxydation des Aldehydammoniaks.

Da immer bei den Elektrolysen von Aethylalkohol der Geruch des Acetaldehyds wahrzunehmen war, so war anzunehmen, dass der Aldehyd mit dem Ammoniak der Lösung Aldehydammoniak bilden wird, welcher also die erste Oxydationsstufe darstellt, und als solche ebenfalls Amidin liefern musste. Die Wahl des Aldehydammoniaks als Ausgangsmaterial musste eine bedeutende Verbesserung der Ausbeute ergeben, da ja nach den genannten Beobachtungen anzunehmen war, dass nicht die ganze Menge des Aethylalkohols zu Aldehydammoniak umgewandelt wird.

Die elektrolytische Oxydation des Acetaldehyds ist schon von *Heimrod* und *Levene*[1]) untersucht worden. Sie fanden bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung, dass sich fast quantitativ Essigsäure bildet. In alkalischer Lösung, nämlich in 0,9-fach normaler Natronlauge, führt die Oxydation an blankem Platin zu Ameisensäure, wobei das Ameisensäure-Ion leicht weiter oxydiert werden kann zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Statt der Ameisensäure, die man also eigentlich erwarten sollte, erhielt ich in ammoniakalischen Elektrolyten Acetamidinnitrat. Zu meinen Versuchen verwendete ich frisches Aldehydammoniak von der Firma *Kahlbaum* in Zürich. Auch hier wurden nur mit Stromüberschuss reine Produkte erhalten, und zwar lieferten Elektrolysen mit dem Dreifachen der berechneten Strommenge die besten Ausbeuten. Der Oxydationsvorgang kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

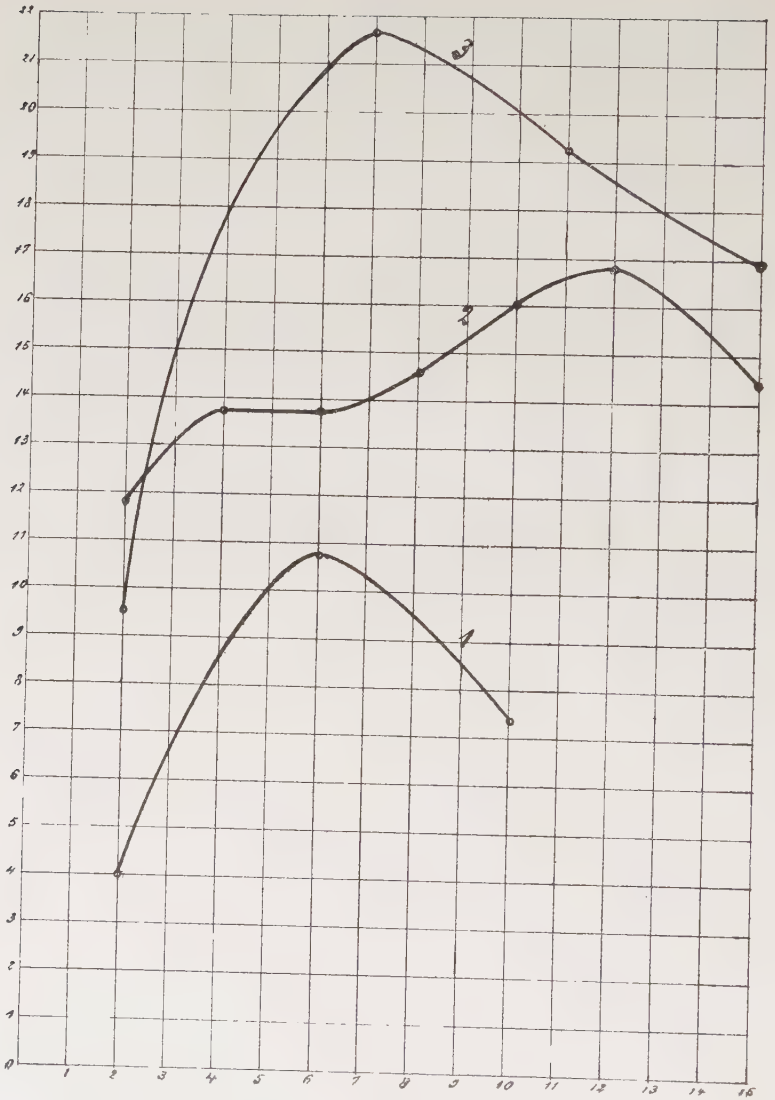
[1]) B. *41*. 4447.

Natürlich wird bei diesen Versuchen ein grosser Teil des Stromes zur Oxydation des Ammoniaks zu Nitrat und Stickstoff verwendet, und der betreffende Teil des Stromes müsste eigentlich von dem für die Oxydation des Alkohols resp. des Aldehydammoniaks berechneten Teil abgezogen werden. Ich habe jedoch keine speziellen Messungen darüber angestellt, wie sich die Stromarbeit auf die beiden Reaktionsreihen verteilt, da dies für die Beurteilung des Endergebnisses ohne Bedeutung bleibt. Die Ausbeuten wurden unter ganz analogen Bedingungen ermittelt wie bei der Oxydation des Aethylalkohols in Lösungen, die in Bezug auf Ammoniak 1—14-fach normal waren. Es wurde auch hier die nötige Menge Ammonnitrat von vornherein der Lösung zugesetzt. Auf 100 ccm Lösung wurden jeweils für die Elektrolysen 2,1 g Aldehydammoniak und 3,6 g Ammonnitrat verwendet. Die Stoffausbeuten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Grammæquivalente $NH_3$ im Liter | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 14 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Stoffausbeute an Acetamidinnitrat in Prozenten | 11,3 | 11,8 | 12,7 | 13,7 | 14,1 | 13,7 | 14,0 | 14,66 | 14,9 | 16,6 | 16,89 | 14,38 |

Um den eventl. Einfluss der Kathode auf die Ausbeute zu untersuchen, war ein Versuch mit Tonzelle als Anodenraum in 12-fach normaler Ammoniaklösung angestellt worden, der jedoch keine wesentliche Veränderung der Ausbeute ergab, nämlich 16,14, während ohne Tonzelle 16,89 Prozent.

Wir finden hier also ein Ansteigen der Ausbeute bis zur Konzentration von 12 Grammæquivalent Ammoniak im Liter, worauf wieder Sinken erfolgt. In folgender Zeichnung sind die Ausbeuten an Acetamidinnitrat durch elektrolytische Oxydation sowohl des Alkohols als auch des Acetaldehydammoniaks durch Kurven dargestellt. Auf der Abscisse ist der Gehalt der Lösung an freiem Ammoniak in Grammæquivalent Liter, auf der Ordinate die Ausbeuten in Prozenten aufgetragen. Die Kurve 1 ist die des Aethylalkohols, die Kurve 2 die des Aldehydammoniaks.




Interessant ist, wie aus der Kurve ersichtlich, die Höchstausbeute bei der Oxydation des Alkohols bei 6-fach normal Ammoniak, während bei der Oxydation des Aldehydammoniaks bei 12-fach normal Ammoniak. Diese Erscheinung lässt sich wohl damit erklären, dass zur Oxydation des Aethylalkohols

ein höheres Oxydationspotential nötig ist, das sich in verdünnteren Lösungen einstellt und gerade bei 6-fach normal-Ammoniak seinen günstigsten Wert erreicht, während für die Oxydation des Aldehydammoniaks, des ersten Oxydationsproduktes des Alkohols, ein geringeres Oxydationspotential schon genügt, welches bei 12-fach normal-Ammoniak seinen günstigsten Wert erreicht.

Die Unregelmässigkeit der Kurve 2, des Aldehydammoniaks, rührt wohl von der, wie schon erwähnt, etwas mangelhaften Ausbeutebestimmung her.

Bei der Verwendung von Aldehydammoniak als Ausgangsmaterial finden wir also in der Tat eine Erhöhung der Ausbeute, jedoch entspricht sie nicht ganz den Erwartungen, da zu hoffen war, dass sich die Ausbeute mit Aldehydammoniak bedeutend erhöhen würde. Es wird also auch hier ein grosser Teil des Ausgangsmaterials weiter verwandelt zu Essigsäure und geht dadurch verloren.

## Oxydation zu Acetamidin mit chemischen Oxydationsmitteln.

Um zu untersuchen, ob wir es hier mit einer speziell elektrochemischen Reaktion zu tun haben, war natürlich auch die rein chemische Oxydation des Aldehydammoniaks oder des Aethylalkohols in ammoniakalischer Lösung zu untersuchen.

*Denis* [1]) fand bei der chemischen Oxydation von Aldehyd mit alkalischem Permanganat Oxalsäure und Kohlensäure. *Eppinger* hat die Oxydation des Aethylalkohols in ammoniakalischer Lösung untersucht, allerdings nur im Hinblick auf die Möglichkeit, Harnstoff zu erhalten, und hat gefunden, dass allgemein die primären Alkohole mit Ausnahme des Methylalkohols bei der Oxydation keinen Harnstoff geben.

[1]) Amer. Chem. Journ. *38*. 561 (1907).

Um also die elektrochemische Acetamidinbildung nachzuahmen, untersuchte ich zunächst die Oxydation des Aldehydammoniaks mit Permanganat in ammoniakalischer Lösung. Das angewendete Calciumpermanganat reagiert in alkalischer Lösung oxydierend nach dem Schema:

$$Ca(MnO_4)_2 \longrightarrow CaMn_2O_5 + 3\ O.$$

Angewendet wurde als Lösungsmittel für orientierende Versuche zunächst eine zehnfach normale Ammoniaklösung mit wenig Ammonnitratzusatz, da bei hoher Ammoniakkonzentration das Ammoniak hauptsächlich zu Stickstoff oxydiert wird und infolgedessen die entstehende Nitratmenge für das entstehende Amidin nicht ausreicht. Es wurde wenig Aldehydammoniak zugesetzt und mit einer konz. Lösung von Calciumpermanganat unter Kühlung oxydiert. Das ausgeschiedene Mangandioxyd resp. Calciummanganit wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad unter Anwendung eines mechanischen Rührers oftmals mit Baryumkarbonat zur Trockene verdampft. Nach mehrmaligem Umkristallisieren des mit Alkohol extrahierten Produktes und nach mehrmaligem Behandeln mit Baryumkarbonat konnte schliesslich ein kristallinischer Körper von den Eigenschaften des Acetamidinnitrats erhalten werden. Er besass den Schmelzpunkt 188° — 189° und entwickelte mit Natronlauge den Geruch des Acetamids. Ich versuchte nun, durch systematische Behandlung die Bedingungen für die beste Ausbeute mit Permanganatoxydation zu finden. Versuche mit dem Ein- und Zweifachen der berechneten Menge Permanganat ergaben nur braune, schmierige oder harzige Produkte, aus denen nur wenig kristallisiertes Acetamidinnitrat zu erhalten war. Bei der Oxydation mit der dreifachen Menge Permanganat in zweifach normalem Ammoniak erhielt ich aus 4,06 g Aldehydammoniak 0,3 g rohes Produkt vom Schmelzpunkt 182° also nur 3,8 Prozent Ausbeute Acetamidinnitrat. In fünffach normalem Ammoniak unter sonst gleichen Bedingungen erzielte ich eine Verschlechterung der Ausbeute, nämlich nur 2,5 Prozent.

Von andern Oxydationsmitteln kamen noch als zunächstliegend Wasserstoffsuperoxyd und Persulfat in Betracht. Ich wählte eine Ammoniaklösung von mittlerer Konzentration, nämlich sechsfach normal, mit 2,03 g Aldehydammoniak und 3,6 g Ammonnitrat, um zunächst die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd zu probieren. Ich verwendete das konz. Wasserstoffsuperoxyd von *Merck* in Darmstadt und nahm zunächst die einfache für die Oxydation nötige Menge. Sofort nach dem Verbringen des Wasserstoffsuperoxyds in die Ammoniaklösung setzte Gasentwicklung ein, die ich durch Kühlung verlangsamte. Ich liess dann noch stehen bis die Gasentwicklung zu Ende war und dampfte die resultierende Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Sogleich nach dem Erwärmen bräunte sich jedoch die Flüssigkeit und lieferte schliesslich nach dem Behandeln mit Baryumkarbonat und Extrahieren mit Alkohol nur schmieriges braunes Produkt, das auf dem Tonteller abgestrichen nur wenig Acetamidinnitrat vom Schmelzpunkt 187° — 188° ergab. Die Oxydation von Aldehydammoniak unter sonst gleichen Bedingungen wie zuvor mit der dreifachen Menge Wasserstoffsuperoxyd ergab ebenfalls nur wenig schmieriges und harziges Produkt.

Die Oxydation mit Persulfat ergab gleich bei den orientierenden Versuchen bessere Ausbeuten als die vorigen Oxydationsmittel. Ich verwendete Ammonpersulfat und untersuchte gleich die Oxydation mit doppelter Menge des Persulfats in Lösungen von wachsender Ammoniakkonzentration. Ich verwendete jeweils 100 ccm Ammoniaklösung mit 2,03 g Aldehydammoniak und 3,6 g Ammonnitrat. Das Persulfat wurde in Kristallen zugesetzt. Das Ammonpersulfat reagiert in wässriger Lösung oxydierend nach der Gleichung:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$

Die Ausbeuten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, und zwar sind die Prozente für die angegebenen Rohausbeuten vom Schmelzpunkt 182° berechnet.

| Grammæquivalent Ammoniak im Liter | Ausbeute in g | Ausbeute in % |
|---|---|---|
| 2 | 0,4 | 9,61 |
| 6 | 0,9 | 21,66 |
| 11 | 0,8 | 19,23 |
| 15 | 0,7 | 16,90 |

Die Ausbeute wächst also mit steigendem Ammoniakgehalt bis zu 6-fach n. Ammoniak und fällt dann wieder langsam. Dies lässt sich ebenfalls gut durch eine Kurve veranschaulichen, die mit in das obige Koordinatensystem eingezeichnet und mit 3 bezeichnet ist. Die Kurve erreicht ebenso wie diejenige der elektrolytischen Oxydation des Aethylalkohols ihren höchsten Wert bei der Konzentration von 6 Grammæquivalent Ammoniak im Liter, steigt jedoch viel mehr an als diese. Die erhaltenen Produkte waren hellgelb bis weiss und mussten meist durch Abpressen auf dem Tonteller getrocknet werden. Nach mehrmaligem Behandeln mit Baryumkarbonat und Umkristallisieren besassen die Kristalle den Schmelzpunkt 189°. Beim Erwärmen mit Natriumhydroxyd war der Geruch des Acetamids wahrnehmbar. Die Oxydation des Aldehydammoniaks mit vierfacher Menge Ammonpersulfat ergab eine Verschlechterung der Ausbeute, indem sich das Produkt gleich von Anfang an bräunte.

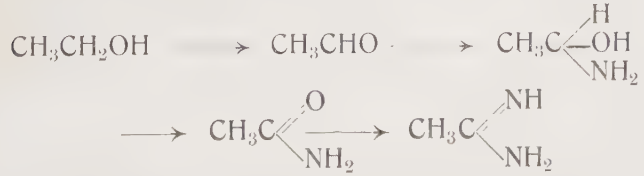
Um nun auch die Oxydation des Aethylalkohols in ammoniakalischer Lösung auf rein chemischem Wege durchzuführen, wurde eine sechsfach normale Ammoniaklösung mit 2,03 g Aethylalkohol mit dem Doppelten der für die Oxydation des Alkohols berechneten Menge Ammonpersulfat, nämlich 22,8 g und ca 3,6 g Ammonnitrat versetzt und das Produkt nach Aufhören der Gasentwicklung aufgearbeitet. Es roch intensiv nach Acetaldehyd und bräunte sich stark beim Eindampfen. Das eingedampfte Alkoholextract hinterliess braunes nach Acetaldehyd riechendes Harz. Durch die Oxydation mit Permanganat wurde ein besseres Resultat erreicht als mit

Ammonpersulfat, also gerade umgekehrt wie bei der Oxydation des Aldehydammoniaks. Bei Verwendung des Dreifachen der berechneten Menge Calciumpermanganat erhielt ich sonst unter gleichen Bedingungen wie zuvor nach der Aufarbeitung und nach dem Trocknen des schmierigen Produktes auf dem Tonteller nach mehrmaligem Umkristallisieren und erneuertem Eindampfen mit Baryumkarbonat wenig kleine, farblose Kriställchen, die den Schmelzpunkt 187° und die Acetamidreaktion ergaben.

Durch die Oxydation des Aethylalkohols und des Aldehydammoniaks mit Permanganat und Persulfat zu Acetamidinnitrat ist also bewiesen, dass es sich hier um eine richtige Oxydation handelt, jedoch ist bei den chemischen Oxydationsmitteln in einem Punkte Nachhilfe nötig, nämlich durch Zusatz von Ammonnitrat, während dies bei der elektrolytischen Oxydation nicht nötig ist, insofern sie nicht in zu konzentrierten Ammoniaklösungen stattfindet. Dies erklärt auch, warum diese Reaktion bis jetzt nicht bekannt wurde, weil Niemand daran dachte, die Oxydation des Alkohols unter Zusatz von Ammonnitrat zu versuchen.

## Die Theorie des Oxydationsvorganges von Aethylalkohol zu Acetamidin.

Die ganze Reaktion stellt sich also als Oxydation dar mit den normalen Zwischenprodukten:



Da ich nämlich sowohl bei der elektrolytischen als auch bei der chemischen Oxydation oft den Geruch des Acetamids wahrnehmen konnte, war es naheliegend, auch das Acetamid als Zwischenstufe der Oxydation anzunehmen. Bis zum

Aldehydammoniak als Zwischenstufe ist die Reaktion völlig klargestellt. Aldehydammoniak könnte nun zusammen mit Ammoniak direkt zu Acetamidin oxydiert werden nach der Gleichung

$$CH_3C\begin{matrix}H\\OH\\NH_2\end{matrix} + O + H_3N = CH_3C{:}NH.NH_2 + 2\ H_2O.$$

Verständlicher jedoch ist die Oxydation des Aldehydammoniaks zunächst zu Acetamid. Die Ueberführung des Aldehydammoniaks in Acetamid ist zwar bisher noch nicht durchgeführt, aber beim Oxydieren in ammoniakalischer Lösung leicht zu verstehen. Es fehlt dann nur noch die letzte Stufe, die Umwandlung des Acetamids in Acetamidin.

Wenn man annimmt, dass die an den Elektroden entstehenden Produkte kurze Zeit gewissermassen unter Druck in der Anodenoberfläche gelöst sind, so ist die Versuchsanordnung, die nötig war, um die letzte Stufe Acetamid-Acetamidin zu beweisen, völlig klar.

## Kondensation von Acetamid mit Ammoniak.

Ich versuchte zunächst durch Erhitzen von Acetamid mit wässrigem Ammoniak, dem ich etwas Ammonnitrat zufügte, in einer Stahlbombe, welche innen mit Zinn ausgekleidet war, das Ziel zu erreichen. Die Stahlbombe wurde in einem Oelbad auf 140° während acht Stunden erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde wie gewöhnlich aufgearbeitet, jedoch ohne Acetamidinnitrat zu ergeben. Ein weiterer Versuch mit wässrigem Ammoniak, bei dem auf 170° erhitzt wurde, ergab dasselbe negative Resultat. Ebenfalls negative Resultate lieferten Versuche, bei denen Acetamid mit verflüssigtem Ammoniak mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann aufgearbeitet wurde.

Als ich jedoch Acetamid mit verflüssigtem Ammoniak und Ammonnitrat, in einem Glasrohr eingeschmolzen, in der Stahlbombe im Oelbad auf 95° erhitzte während 12 Stunden, erhielt ich bei der Aufarbeitung des Produktes Acetamidinnitrat. Der Körper wurde sofort weiss und rein erhalten und zwar besass er den Schmelzpunkt 187—189°. Eine Reihe anderer Versuche, die daraufhin angestellt wurden, sind hier zusammengestellt. Die Ausbeuten sind berechnet für Acetamid-Acetamidinnitrat.

| Angewandte Menge Acetamid in g | Ammonnitrat-menge | Dauer | Temp. | Ausbeute in g | % |
|---|---|---|---|---|---|
| 5,9 | 8 | 12 St. | 95° | 0,7 | 5,8 |
| 3 | 4 | 20 St. | 170° | 0,42 | 6,94 |
| 3 | 4 | 12 St. | 140° | 0,3 | 4,96 |

Von dem gereinigten Körper wurden zum Zweck der Identifizierung zwei Nitratbestimmungen mit Nitron nach *M. Busch*[1]) ausgeführt, die auf Acetamidinnitrat stimmten, wie folgt:

Acetamidinnitrat $CH_3C{:}NH.NH_2 \cdot HNO_3 = C_2H_7N_3O_3$
Berechnet $HNO_3$ : 52,08 %

0,1765 g ergaben 0,5398 g Nitronnitrat
entsprechend 51,38 % $HNO_3$.

0,2376 g ergaben 0,7328 g Nitronnitrat
entsprechend 51,81 % $HNO_3$.

Die Ausbeute an Acetamidin aus Acetamid und Ammoniak ist also gering. In der Umwandlung von Acetamid in Acetamidin liegt alo die Schwierigkeit, diese Umwandlung scheint die schlechte Ausbeute zu bewirken. Sie geht bei der Elek-

[1]) B. *38*. 861.

trolyse in wässriger Lösung vor sich, jedoch nur glatt bei einer ganz bestimmten Konzentration des Ammoniaks. Wir haben hier den Fall einer Reaktion, die mit dem fertigen Zwischenprodukt nur unter Wasserausschluss und unter Druck verläuft, beim elektrolytischen Versuch jedoch auch bei Gegenwart von Wasser. Wir müssen demgemäss annehmen, dass die an den Elektroden auftretenden Produkte im Augenblick ihres Entstehens sich sowohl in wasserfreiem Zustande, als auch unter Druck befinden. Auch wird die Temperatur unmittelbar an den Elektroden zweifellos höher sein als im Elektrolyten, wo wir sie mit dem Thermometer nach dem Ausgleich mit der Umgebung ablesen.

Dass bei der Acetamidinbildung das durch die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks entstandene Hydroxylamin nicht beteiligt ist, geht daraus hervor, dass dieses mit Acetaldehyd Aldoxim bildet. Aethylaldoxim $CH_3CHNOH$ wird nach *Petraczek* [1]) durch Vermischen einer Lösung von Hydroxylaminchlorid mit einer wässrigen Lösung von Acetaldehyd und Extrahieren des Produktes mit Aether erhalten.

Es hinterbleibt nach dem Verdampfen des Aethers eine Flüssigkeit, die bei 114° bis 115° siedet. *Dunstan* und *Dymond* [2]) empfehlen, molekulare Mengen von Aldehydammoniak und salzsaurem Hydroxylamin mit einander zu mischen und aus dem halbflüssigen Gemisch das Aldoxim mit Aether zu extrahieren.

Ich liess äquimolekulare Mengen von Hydroxylaminchlorid und Aldehydammoniak in ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Ammonnitrat aufeinander wirken. Ich liess das Gemisch über Nacht stehen und erhielt beim Aufarbeiten ein wenig Acetaldoxim, jedoch kein Acetamidinnitrat.

Damit dürfte bewiesen sein, dass das Hydroxylamin bei der Bildung des Acetamidins keine Rolle spielt.

[1]) B. *15*. 2784.

[2]) Journ. chem. Soc. 1892 I. 470—473; B. *25*. III. 676.

## Die elektrolytische Oxydation des Propylalkohols.

Der n-Propylalkohol ist gegen die elektrolytische Oxydation beträchtlich widerstandsfähiger als der Methyl- oder der Aethylalkohol nach den Versuchen von *Elbs* und *Brunner* [1]). Als Hauptprodukt entsteht an blanken und platinierten Platinanoden, sowie an Bleisuperoxydanoden Propionsäure mit einer Stromausbeute von über 90 Prozent, daneben tritt bei niedrigen Stromdichten wenig Propionaldehyd auf, ebenso nur wenig Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Bei der elektrolytischen Oxydation des Propylalkohols in einer Ammonkarbonatlösung an einer Platinanode erhielt *Stutz* Propionamidinnitrat und zwar erhielt er unter den günstigsten Bedingungen 0,5 Gramm in 10 Ampèrestunden.

## Die elektrolytische Oxydation des Butylalkohols.

Ich untersuchte die elektrolytische Oxydation eines weiteren primären Alkohols, des n-Butylalkohols. Als Elektrolyten verwendete ich eine ammoniakalische Lösung von Ammonkarbonat, die in Bezug auf Ammoniak 10-fach und in Bezug auf Ammonkarbonat 2-fach normal war. Als Kathode diente ein Platinstreifen, als Anode ein Platinblech. Die Stromdichte an der Anode betrug 0,01 A/cm$^2$, die Temperatur etwa 16°. Ich verwendete immer 2 ccm Butylalkohol in 100 ccm Lösung und setzte 3 g Ammonnitrat zu. In 20 Ampèrestunden erhielt ich nur 0,2 g. Nachdem ich genügend Substanz dargestellt hatte, um sie reinigen zu können, gewann ich nach mehrmaligem Umkristallisieren einen Körper vom Schmelzpunkt 153°. *Pinner* [2]) der das Butyramidinnitrat zuerst dargestellt hat, gibt ebenfalls den Schmelzpunkt 153° an. Um auch durch die Analyse die richtige Zusammensetzung des gefundenen Körpers zu bestätigen, wurden zwei Nitratbestimmungen ausgeführt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie *6*. 608. (1900).
[2]) *Pinner*. Imidoäther. S. 121.

$$CH_3CH_2CH_2C\begin{matrix}=NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} . HNO_3 = 149.$$

Berechnet $HNO_3$ : 42,28 %

| Angewendete Substanz; | gefundenes Nitronnitrat; | daraus gefunden $HNO_3$ |
|---|---|---|
| I. 0,1696 g | 0,4166 g | 41,27 % |
| II. 0,2534 g | 0,6369 g | 42,22 % |

Durch die gefundenen Zahlen ist also der Körper als Butyramidinnitrat identifiziert.

Durch diese Untersuchungen der ersten Glieder der homologen Reihe der primären, einwertigen Alkohole der Fettreihe kann als festgestellt betrachtet werden, dass die primären, einwertigen Fettalkohole oder ihre normalen Aldehydammoniake in ammoniakalischer Lösung zu Amidinen oxydiert werden.

## Geben sekundäre, mehrwertige und aromatische Alkohole auch Amidine bei der elektrolytischen Oxydation?

War die Bildung der Amidine aus Alkoholen abhängig von der ersten Oxydationsstufe, den Aldehydammoniaken, so war zu erwarten, dass diejenigen Alkohole, die keine Aldehyde, oder keine normalen Aldehydammoniake liefern, auch keine Amidine geben.

Schon *Stutz* hatte festgestellt, dass durch die elektrolytische Oxydation von Glykol, Glycerin und Benzylalkohol in ammoniakalischer Lösung keine Amidine entstehen. Diese Alkohole geben alle keine normalen Aldehydammoniake. Auch gibt der Methylalkohol, der abweichend von den primären einwertigen Alkoholen der Fettreihe keinen normalen Aldehydammoniak liefert, kein Formamidin, sondern wie schon des öftern erwähnt, Harnstoff.

Um das Verhalten der sekundären und mehrwertigen Alkohole nachzuprüfen, wählte ich zunächst den Isopropylalkohol, der bei der Oxydation primär in ein Keton, das Aceton, übergeht.

Bei der Oxydation an blanken Platinanoden in schwefelsaurer Lösung nach *Löb*[1]) reagiert der Isopropylalkohol unter teilweisem Zerfall nach den Gleichungen:

I. $(CH_3)_2CH(OH) + O = CH_3.CO.CH_3 + H_2O.$
II. $CH_3CO.CH_3 + 3\ O = CH_3.COOH + H.COOH.$
III. $H.COOH + O = CO_2 + H_2O.$

Die Oxydation führt leicht bis zu 70 % Ausbeute an Aceton, das seinerseits leicht weiteroxydiert wird.

Die Elektrolyse des Isopropylalkohols in ammoniakalischer Lösung führte ich unter den auch für die andern Alkohole angewendeten Bedingungen aus. Ich verwendete 3 g Isopropylalkohol und leitete durch die Lösung die für die Oxydation des Isopropylalkohols zu Essigsäure und Ameisensäure erforderliche Elektrizitätsmenge, nämlich 8 Farad, durch. Das Produkt der Elektrolyse wurde mit Baryumkarbonat eingedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Im Baryumkarbonatrückstand war Essigsäure nachzuweisen, während das Alkoholextrakt nach dem Eindampfen nur wenig schmieriges Produkt zurückliess, das die Reaktionen des Ammonnitrats zeigte.

Als mehrwertigen Alkohol wählte ich das Glykol. Als Elektrolysenprodukte des Glykols erhielt *Renard*[2]) in schwefelsaurer Lösung ausser der Bildung von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, in der Lösung Trioxymethylen, Glykolsäure und eine der Glukose isomere Substanz. Die Zwischenstufe Glykolaldehyd scheint also bei dieser Reaktion schnell überschritten zu werden. *Hans Eppinger* erwähnt das Glykol in seiner Tabelle[3]) als harnstoffbildenden Körper; das ist leicht verständlich auf Grund des Befundes von *Renard*, der Kohlenoxyd nachwies.

[1]) *Löb*, Elektrochemie der org. Verbindungen S. 70.

[2]) Ann. chin. phys. (5) *17*. 303, 313 (1879); C. R. *81*. 188 (1875) *82*. 562 (1876).

[3]) Beiträge zur chem. Physiologie *6*. (1905) S. 490.

*Pinner*[1]) stellte das salzsaure Oxamidin $C_2H_6N_4.HCl + H_2O$ dar, und zwar erhielt er es bei mehrwöchentlichem Stehen einer Lösung von salzsaurem Oximidoäther mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol.

Wenn bei der elektrolytischen Oxydation in ammoniakalischer Lösung Oxamidin entstehen sollte, so musste die Oxydation über Glyoxal führen. Glyoxal entsteht bei der Oxydation von Glykol mit konzentrierter Salpetersäure nach *Debus*[2]). Jedoch bildet Glyoxal keinen normalen Aldehydammoniak, sondern beim Eindunsten einer Lösung von Glyoxal in konz. Ammoniak entstehen Glykosin $C_6H_6N_4$ und Glyoxalin $C_3H_4N_2$.

Das Oxamidin müsste bei der Elektrolyse etwa nach folgender Gleichung entstehen:

$$CH_2OH \,.\, CH_2OH + 4\,O + 4\,NH_3 = NH_2.NH : C\text{-}C : NH.NH_2$$

Ich wählte eine fünffach-normale Ammoniaklösung, die ausserdem zwei Mol Ammonkarbonat, dann 3 g Ammonnitrat und 1,6 g Glykol enthielt. Mit dem Doppelten der berechneten Strommenge erhielt ich als Produkt bei mehreren Elektrolysen nach dem Aufarbeiten immer nur sehr wenig schmieriges Produkt, das die Reaktionen des Ammonnitrats zeigte. Die Prüfung auf Harnstoff mit Merkurinitrat ergab ein negatives Resultat.

Bei der elektrolytischen Oxydation des Benzylalkohols in ammoniakalischer Lösung erhielt *Stutz* kein Amidin. Um eventl. einen besseren Erfolg zu erzielen, wählte ich das primäre Oxydationsprodukt des Benzylalkohols, den Benzaldehyd. Dieser löst sich etwas in wässrigem Ammoniak, indem er sich mit diesem unter Wasseraustritt vereinigt zu Hydrobenzamid, das bei längerem Stehen der Lösung als kristallinischer Körper ausfällt:

$$3\ C_6H_5CHO + 2\ NH_3 = (C_6H_5CH)_3\ N_2 + 3\ H_2O.$$

[1]) B. *16*. 1656.
[2]) A. *110*. 323.

Aus Benzaldehyd und Ammoniak hätte bei der elektrolytischen Oxydation Benzamidin entstehen können nach der Gleichung:

$$C_6H_5CHO + O + 2\ NH_3 \longrightarrow C_6H_5CNH.NH_2 + 2\ H_2O.$$

Benzamidin ist ein kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 75 bis 80°, sein Nitrat kristallisiert in farblosen monosymmetrischen Täfelchen.

Ich verwendete eine Lösung von 1,32 g Benzaldehyd in 100 ccm 10-fach-normalem Ammoniak, die ich nach längerem Schütteln erhielt, und elektrolysierte unter den gleichen Bedingungen, wie bei früheren Elektrolysen unter Zusatz von 3 g Ammonnitrat.

Nach dem Durchleiten des Doppelten der berechneten Strommenge wurde das Produkt, das sich schon bei Beginn der Elektrolyse gebräunt hatte, wie üblich aufgearbeitet.

Es hinterblieb nach dem Verdampfen des Alkoholextraktes wenig brauner schmieriger Rückstand, der nur schwache Reaktion auf Ammoniak zeigte. Wäre Benzamidin vorhanden gewesen, so wäre, wenn es sich bei der Wasserbadtemperatur zersetzt hätte, sein Zersetzungsprodukt, das Kyaphenin, vorhanden gewesen. Kyaphenin $(C_6N_5CN)_3$ ist ein kristallisierter Körper vom Schmelzpunkt 231 bis 233°, der bei stärkerem Erwärmen aus Benzamidin entstehen kann. Kyaphenin konnte nicht nachgewiesen werden.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass diejenigen Alkohole, die keine normalen Aldehydammoniake bilden, bei der Oxydation in ammoniakalischer Lösung keine Amidine geben. Nur diejenigen Alkohole werden also zu Amidinen oxydiert, die normal zusammengesetzte Aldehydammoniake bilden.

# III. Elektrolysen in Divers'scher Flüssigkeit[1]).

## Theoretisches.

Anlässlich seiner Versuche über die Bildung von Harnstoff benützte *C. Stutz* auch die *Divers'sche* Flüssigkeit als wasserfreien Elektrolyten. Die *Divers'sche* Flüssigkeit ist eine Art von flüssigem, wasserfreiem Ammoniak, welche viele der wertvollen Eigenschaften des gewöhnlichen verflüssigten Ammoniaks zeigt, die aber viel haltbarer ist und mit der man selbst bei Zimmertemperatur arbeiten kann. Diese Flüssigkeit entsteht durch Absorption von wasserfreiem Ammoniakgas durch trockenes Ammonnitrat. Sie ist von *Divers*[2]) näher untersucht worden und hat nach ihm ihren Namen erhalten. Diese Flüssigkeit verhält sich in chemischer Beziehung ganz wie eine einfache Lösung von Ammonnitrat in verflüssigtem Ammoniak und zeigt als Lösungsmittel annähernd dasselbe Verhalten, wie das unter Druck verflüssigte Ammoniakgas. *Raoult's*[3]) Beobachtungen über die Vorgänge bei der Bildung der *Divers'schen* Flüssigkeit stimmen im Grossen und Ganzen mit denen von *Divers* überein. Die Verflüssigung des Ammoniakgases durch das Ammonnitrat findet bei allen Temperaturen zwischen — 15° und + 25° statt. 100 Gramm trockenes Ammonnitrat absorbieren nach *Raoult* bei 760 mm Druck und bei — 10° 42,50 g Ammoniakgas. *Divers* gelang

[1]) Vergleiche *J. Bronn,* Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel, Verlag von Julius Springer, Berlin 1905.

[2]) Proceedings of Roy. Soc. of London. *21*, S. 109 und Philosophic Transact. of Roy. Soc. of London (1875) *163*. S. 359.

[3]) C. R. (1873) *76*, S. 1261.

es nicht, eine bestimmte Verbindung zu isolieren. *Troost*[1]) glaubt durch Messung der Dissoziationstension die Existenz der Verbindung $2\ NH_4NO_3 + 3\ NH_3$ nachweisen zu können. Die Verbindung schmilzt bei — 22° zu einer beweglichen Flüssigkeit, ausserdem meint *Troost* noch die Existenz einer Verbindung $NH_4NO_3 + 3\ NH_3$, die erst bei —35° erstarrt, beweisen zu können. *Kuriloff*[2]) schliesst auf Grund seiner eingehenden Untersuchungen, dass Ammonnitrat durch Absorption von trockenem Ammoniakgas nur ein einziges Additionsprodukt bilde. Die Zusammensetzung dieses Ammoniakates entspricht der Formel $NH_4NO_3 + 3\ NH_3$ und sein Existenzgebiet liegt bei sehr niedrigen Temperaturen etwa von — 40° abwärts.

Die *Divers'sche* Flüssigkeit leitet den elektrischen Strom gut, ihre Leitfähigkeit ist von *Schröder*[3]) näher untersucht worden. Beim Durchleiten des Stromes entsteht an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung, während an der Anode ein dreimal geringeres Volum Stickstoff frei wird. Wird nicht immer Ammoniakgas zugeleitet, so fällt allmählich Ammonnitrat aus, da die an den Elektroden in Freiheit gesetzten Gase grössere Mengen Ammoniakgas mit sich führen. Die an den beiden Elektroden ausgeschiedenen Salzmengen sind jedoch verschieden: an der Anode, wo die Gasentwicklung verhältnismässig gering ist, fängt die Abscheidung sofort beim Beginn der Elektrolyse an und bildet an der Oberfläche der Flüssigkeit um die Anode eine Salzkruste. An der Kathode scheidet sich das Salz viel später und nur langsam aus, so dass gewissermassen das Nitration der Anode und das Ammoniakion der Kathode zuwandert. Nach *Divers* spaltet sich das Ammonnitrat bei der Elektrolyse so, dass das Ammoniak und der Wasserstoff zur Kathode geht und das Nitratanion nach der Anode, wo es sich mit Ammoniak zu Ammonnitrat unter Freiwerden von Stickstoff nach dem Schema verbindet:

$$3\ NO_3' + 4\ NH_3 = 3\ NO_3NH_4 + N,$$

[1]) C. R. (1882) *94*, S. 789—791.
[2]) Zeitschr. f. Phys. Chemie (1898) *25*, S. 107.
[3]) Journ. Russ. Phys. chem. Ges. (1898) *30*. S. 333.

und währenddem an der Anode ein Volum Stickstoff frei wird, entweicht an der Kathode das æquivalente, nämlich das dreifache Volumen Wasserstoff. Ob die Theorie von *Divers* über die Oxydation des Ammonnitrats zu Stickstoff richtig ist, das müssten noch spezielle Versuche beweisen; auf Grund der in dieser Arbeit an anderer Stelle diskutierten Theorie der Stickstoffbildung scheint das *Divers'sche* Schema zum mindestens lückenhaft, indem es auf die intermediären Stufen der Reaktion gar nicht eingeht. Auffallenderweise macht sich an der Kathode keine Reduktion von Nitrat zu einer sauerstoffärmeren Verbindung bemerkbar. Die meisten Metalle werden als Elektroden während der Elektrolyse mehr oder weniger stark angegriffen.

Ich habe nun versucht, ob man in der *Divers'schen* Flüssigkeit mit organischen Stoffen elektrolytische Reduktionen oder Oxydationen vornehmen kann, und mich speziell mit der Reduktion von Nitrobenzol eingehender befasst.

## Experimentelles.

Die Elektrolysen wurden ausgeführt in einem auf der einen Seite rundgeschmolzenen Glascylinder, der mit einem mit fünf Bohrungen versehenen paraffinierten Kork luftdicht verschlossen war und in dessen Mitte sich eine Tonzelle befand bei einzelnen Versuchen. Durch zwei Bohrungen führten die Zu- und Ableitungsröhrchen für das Ammoniakgas, durch zwei weitere die Elektroden und durch die fünfte Bohrung das Einführungsrohr für die Substanz. Diese wurde nämlich immer erst nach der Verflüssigung des Ammonnitrats zugegeben, da sie gleich von Anfang an zugesetzt die Verflüssigung verzögert.

Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und durch ein Verzweigungsrohr in die Tonzelle und den äussern Raum geleitet. Wird bei der Kühlung statt Eis ein Kältegemisch aus Eis und Kochsalz verwendet, so tritt die Verflüssigung des Ammonnitrats innerhalb kurzer Zeit ein. Die

entweichenden Gase wurden durch eine leere Waschflasche hindurch in zwei mit Wasser beschickte Waschflaschen geleitet, in welchen das Ammoniak absorbiert wurde.

Als Elektroden wurden zunächst Platinstreifen für Anode und Kathode verwendet. Da sich jedoch alle Metalle zumal als Anode in der *Divers'schen* Flüssigkeit bei der Elektrolyse auflösen, wählte ich später als Anode einen Graphitstab, der nur wenig angegriffen wird. Nach *Bronn* bleibt eine Kathode aus Platin oder Eisen unverändert, jedoch fand ich, dass auch Platin sehr angegriffen wird, indem die Elektrode zumal an ihrem untern Ende immer dünner und durchlöchert wird. Ich verwendete schliesslich ein Bleiblech als Kathode, das zwar auch ziemlich angegriffen wird, jedoch beliebig durch ein frisches ersetzt werden kann.

Um nun die Reduktion in der *Divers'schen* Flüssigkeit zu studieren, wählte ich zunächst das Nitrobenzol. Von allen organischen Substanzen, die in ihrem Verhalten gegenüber den Wirkungen des elektrischen Stromes geprüft worden sind, haben ja die aromatischen Nitroverbindungen die grösste Bedeutung erlangt. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass die für die chemischen Reduktionsmethoden geltende Regel, nach der in saurer Lösung bei der Reduktion das Auftreten von Anilin, in alkalischer Lösung das von Azoxybenzol und Azobenzol begünstigt wird, auch bei der elektrochemischen Reduktion Gültigkeit hat. Jedoch ist abgesehen von sonstigen Versuchsbedingungen auch die Art des Metalles der Kathode von wesentlichem Einfluss [1]). *Häusermann* [2]) reduzierte Nitrobenzol in alkalischer Lösung mit Eisenkathoden und in saurer Lösung mit Platinkathoden. Er erhielt als Hauptprodukt in alkalischer Lösung Hydrazobenzol, in schwefelsaurer Benzidinsulfat und Azoxybenzol. Dagegen erhielt *Elbs* [1]) bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Lösung an einer Blei- oder Quecksilberkathode Azoxy- und Azobenzol, in schwefelsaurer Lösung an einer Kathode aus Zink als Hauptprodukt Anilin. Die

[1]) *Elbs* Chem. Zeitung *17*, 209 (1893).
[2]) Chem. Zeitung *17*, 129, 206 (1893).

Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Reduktion des Nitrobenzols verdanken wir namentlich den ausgedehnten Untersuchungen *Habers* [1]).

*Löb* [2]) erhielt bei der Reduktion von Nitrobenzol in wässrig alkalischer Suspension Azoxybenzol und zwar in einer Ausbeute von 90 Prozent der Theorie. Er konnte dabei ohne Diaphragma arbeiten, weil die suspendierten Oeltröpfchen der elektrolytischen Oxydation nicht zugänglich waren.

In *Divers'scher* Flüssigkeit löst sich Nitrobenzol nur wenig. In der mit 60 g Amonnitrat und Ammoniak hergestellten Flüssigkeit lösten sich 2 ccm Nitrobenzol unter Rühren durch den Ammoniakstrom gerade noch auf. Auch während der Elektrolyse wurde Ammoniak eingeleitet zum Zweck des Durchmischens der Flüssigkeit, da sich dabei eine bessere Ausbeute ergab als ohne Rühren. Als Hauptprodukt wurde immer an verschiedenartigen Kathoden wie Blei, Eisen, Kupfer, Platin und Graphit Azoxybenzol erhalten. Dasselbe schwimmt zum Teil als Oel auf der Flüssigkeit, zum Teil ist es noch darin gelöst. Bei der Aufarbeitung wurde der Elektrolyt mit wenig Wasser versetzt, einige Zeit bei kühler Temperatur der Verdunstung überlassen, auf 0° abgekühlt, um die Azoxybenzoltröpfchen zum Erstarren zu bringen, und filtriert. Aus dem Filtrat wurde durch Ausäthern der Rest des Azoxybenzols gewonnen. Die Gesamtmenge wurde aus Alkohol umkristallisiert und so nahezu rein erhalten vom Schmelzpunkt 36°. Die Strommenge wurde berechnet nach der Gleichung:

$$2\ C_6H_5NO_2 + 6\ H = C_6H_5N\overset{O}{\diagup\!\!\diagdown}N\ C_6H_5 + 3\ H_2O.$$

Die beste Ausbeute nämlich 82,9 % der Theorie wurde mit dem Anderthalbfachen der berechneten Strommenge und einer Stromdichte von 0,04 A/cm² an der Kathode erzielt.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie *4*, 511 (1898). Zeitschr. f. phys. Ch. *32*, 211 (1900).

[2]) B. *33*, 2332. Siehe auch: D.-R. P. 116467 Centralblatt 1901 I. 149. D. R. P. 127727 Centralblatt 1902 I. 446.

Bei grösserer als der 1,5-fachen Strommenge verschlechterte sich die Ausbeute, wobei sich der Geruch nach Isonitril bemerkbar machte. Auch *Möller*[1]) nahm bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in alkoholisch alkalischer Lösung ohne Diaphragma starken Geruch nach Isonitril wahr. Auch ihm gelang die Isolierung des Carbylamins nicht.

Versuche mit oder ohne Tonzelle ergaben dieselbe Ausbeute, während in wasserhaltiger alkalischer Lösung kaum ohne Tonzelle gearbeitet werden kann.

Durch Reduktion der Nitrophenole suchte ich Aminophenole zu erhalten, musste jedoch die Versuche wegen der minimalen Löslichkeit der Nitrophenole in *Divers'scher* Flüssigkeit aufgeben.

Auch die Oxydation des Toluols zu Benzoësäure ergab ein negatives Resultat. Toluol löst sich nur wenig in *Divers'scher* Flüssigkeit und geht mit dem Ammoniakgas in die Waschflasche über.

Bei Versuchen, durch Oxydation des Anilins eventl. Anilinschwarz zu erhalten, erhielt ich bei der Aufarbeitung des Produktes einen amorphen schwarzen Körper, der sich nicht umkristallisieren und darum auch nicht näher charakterisieren liess.

Die allgemeine Verwendung von *Divers'scher* Flüssigkeit als Elektrolysierflüssigkeit für organische Substanzen scheitert an der geringen Löslichkeit der meisten organischen Substanzen darin.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie *5*, 463 (1898).

# IV.

# Angreifbarkeit der metallischen Anoden in ammoniakalischer Ammonkarbaminatlösung.

Bei der Untersuchung der Frage, ob sich statt Platin auch andere Metalle in dem konzentriert ammoniakalischen Ammonkarbaminatelektrolyten als Anoden verwenden lassen, fand *Stutz,* dass die meisten Metalle ausser Platin als Anoden stark angegriffen werden. Es ist anzunehmen, dass die betreffenden Metalle als Karbaminate in Lösung gehen, da ja alle Karbaminate sehr leicht löslich sind, und dass man auf diesem Wege allgemein Karbaminate darstellen könne.

Zur Prüfung dieser Frage wählte ich ein Metall, das sich in dem Karbaminatammoniakelektrolyten reichlich auflöst, nämlich das Quecksilber.

Ich verwendete bei den Elektrolysen eine Tonzelle als Diaphragma, da das an der Anode in Lösung gehende Quecksilber ohne Diaphragma wieder an der Kathode abgeschieden würde. Als Anodenraum verwendete ich ein Becherglas, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt war. Die Zuführung des Stromes geschah durch einen Eisendraht, der durch ein Glasrohr bis zum Boden des Gefässes geführt war. Als Kathode diente ein Eisenblechstreifen. Es ist nötig, während der Elektrolyse zu kühlen, da sich die Flüssigkeit sonst erwärmt und dadurch an Ammoniak verarmt. Als Elektrolyten verwendete ich eine sowohl an Ammonkarbonat als auch an

Ammoniak gesättigte Lösung. Die Elektrolysen wurden mit einer Stromdichte von 0,05 A/cm² an der Anode durchgeführt, da bei höherer Stromdichte der Elektrolyt sich zu sehr erwärmt. Auch ist es nötig, von Zeit zu Zeit mit einem Glasrührer den Elektrolyten durchzurühren, um die sich auf der Quecksilberoberfläche bildende unlösliche Schicht zu zerteilen, wobei sich der Niederschlag auflöst.

Lässt man die elektrolysierte Lösung an der Luft stehen, so kristallisiert nach und nach eine gelblichweise Substanz aus, die sich am Tageslicht bald grau färbt. Denselben Körper erhält man in reinerer Form, wenn man das Elektrolysenprodukt mit Wasser im Ueberschuss versetzt. Es fällt alsdann ein beinahe weisses kristallinisches Pulver aus. Die Analyse des erhaltenen Körpers stimmt auf das Karbonat der *Millon'schen* Base:

$(OHg_2NH_2)_2\ CO_3$

I. 0,5191 g gaben 0,5220g HgS
II. 0,6229 g „ 0,02635g $NH_3$
III. 0,5622 g „ 0,0278g $CO_3$

| Ber. für $(OHg_2NH_2)_2\ CO_3$ | | gefunden: |
|---|---|---|
| Hg | 86,58 % | 86,69 % |
| N | 3,03 % | 3,48 % |
| $CO_3$ | 6,49 % | 6,74 %. |

Beim Trocknen verliert die Substanz selbst bei 130° noch nichts an Gewicht, enthält also kein Kristallwasser, zersetzt sich aber bei höherer Temperatur. Beim Auflösen in konzentrierter Salzsäure zersetzt sie sich nur sehr langsam und erst in der Wärme.

In der älteren Literatur finden sich über die *Millon'sche* Base Angaben von *Proust* und *Plantamour*[1]), von *Kane*[2]) und *Hirzel*[3]) ferner von *Rammelsberg*[4]). *Hofmann* und *Marburg*[5])

[1]) Liebig Ann. *40*, 120.
[2]) Pogg. Ann. *42*, 383.
[3]) Jahresber. 1852, 419.
[4]) Ber. der Berliner Acad. 1888, 173.
[5]) Lieb. Ann. *305*, 196, 1899.

haben die *Millon'sche* Base einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Base wird am besten dargestellt aus einem bei 70° gefällten Quecksilberoxyd und reinem wässrigem, karbonatfreien Ammoniak durch zwölfstündiges Digerieren im Dunkeln, Waschen mit absol. Alkohol und Aether und Trocknen. Die Base stellt ein hellgelbes kristallinisches Pulver dar, welches sich am Licht zersetzt. Die Verbindung von der Konstitution $(HO.Hg)_2\ NH_2OH$ geht in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkalk vor Licht geschützt unter Verlust eines Moleküls Wasser in die Verbindung: $OHg_2 : NH_2OH$ über, die ein dunkelgelbes Pulver darstellt.

Das Karbonat der *Millon'schen* Base $(OHg_2 : NH_2)_2\ CO_3$ bildet sich beim Behandeln von *Millon'scher* Base mit Kohlendioxyd und Bikarbonaten, sowie durch Einwirkung von Ammonkarbonat auf feuchtes Quecksilberoxyd und stellt ein weisses, schweres Pulver dar, das am Licht rasch grau wird und bei 130° nichts an Gewicht verliert. (*Millon*)[1]).

Das mit Wasser ausgefällte Karbonat ist in Karbaminatammoniak leicht löslich. Es gelang jedoch nie, weder durch Sättigung bei langandauernder Elektrolyse, noch durch Auflösen des Karbonates der *Millon'schen* Base in Karbaminatammoniak bis zur Sättigung durch Stehenlassen der Lösung das Auskristallisieren eines Produktes, das wohl Karbaminat hätte sein müssen, zu erreichen. — Versuche mit kommutiertem Gleichstrom ergaben denselben Körper beim Aufarbeiten der elektrolysierten Lösung.

---

## Theorie der Bildung des Karbonates der Millon'schen Base.

Das bei der Elektrolyse durch Oxydation an der Anode entstehende Quecksilberoxyd bildet mit dem Ammoniak der Lösung die *Millon'sche* Base $(HOHg)_2NH_2OH$. Diese ist

[1]) Ann. chim. phys. (3) *18*, 397.

stärker als Ammoniak und bildet mit dem vorhandenen Karbaminat das unbekannte, offenbar sehr leicht lösliche Karbaminat der *Millon'schen* Base

$$(HOHg)_2\ NH_2.OOCNH_2 \text{ oder}$$
$$O:Hg_2:NH_2OOCNH_2,$$

das jedoch mit Wasser zerfällt nach der Gleichung

$$2\ O:Hg_2:NH_2\ OOCNH_2 \mid 2\ H_2O = (O:Hg_2:NH_2)_2CO_3 \mid (NH_4)_2CO_3.$$

Der Zerfall tritt auch beim Stehen ein, weil die Lösung infolge des Entweichens von Ammoniak ebenfalls der Hydrolyse verfällt.

## Zusammenstellung der Resultate.

1. Wenn bei der Oxydation organischer Körper in ammoniakalischer Lösung Harnstoff entsteht, so führt die Bildung desselben über Formamid.

2. In einer ammoniakalischen Lösung wird Formamid durch elektrolytische Oxydation mit Gleichstrom zu Harnstoff oxydiert.

3. Viele harnstoffbildende Körper z. B. Oxysäuren geben bei der elektrolytischen und bei der rein chemischen Oxydation zunächst Kohlenoxyd, das mit dem Ammoniak der Lösung zusammentritt unter Bildung von Formamid, welches dann weiter zu Harnstoff oxydiert wird.

4. Die elektrolytische Oxydation von Weinsäure an Platinanoden in ammoniakalischer Lösung führt zu Harnstoff.

5. Bei der elektrolytischen Oxydation des Methylalkohols in ammoniakalischer Lösung tritt Formaldehyd als erstes Oxydationsprodukt nicht nachweisbar auf, sondern wird direkt weiter oxydiert zum Teil direkt über Formamid, zum Teil über Kohlenoxyd-Formamid zu Harnstoff.

6. Bei der elektrolytischen Oxydation von Ammonacetat in ammoniakalischer Lösung entsteht kein Harnstoff bei Innehaltung der Bedingungen der *Kolbe'schen* Reaktion. Ebensowenig ergeben buttersaures, oxalsaures und benzoësaures Ammonium bei der Elektrolyse Harnstoff, dagegen kann in ammoniakalischer Lösung aus Ammonacetat Harnstoff erhalten werden wegen intermediärer Bildung von Methylalkohol (Vergl. 5).

7. Auf Grund der in 6 genannten Ergebnisse ist die Hypothese von *C. Stutz*, dass der Harnstoff bei der elektrolytischen Oxydation in ammoniakalischer Lösung durch Einwirkung nascierenden Kohlendioxyds auf das Ammoniak der Lösung entstehe, und dass alle Körper, die an der Anode Kohlendioxyd entwickeln, in ammoniakalischer Lösung Harnstoff liefern, hinfällig; sie wird ersetzt durch die neue Hypothese,

dass alle Stoffe, die an der Anode Kohlenoxyd und daraus bei Gegenwart von Ammoniak Formamid liefern können, auch in stark ammoniakalischer Lösung schliesslich Harnstoff ergeben müssen.

8. Bei der elektrolytischen Harnstoffbildung aus ammoniakalischem Ammonkarbaminat entsteht zunächst durch die Oxydation des Ammoniaks Hydroxylamin, welches Reduktion des Karbaminations zu Formamid bewirkt.

9. Das Ammoniak wird durch den elektrischen Strom über Hydroxylamin und Hyponitrose zu salpetriger Säure oxydiert. Die Hyponitrose zersetzt sich zum Teil in Stickstoffoxydul und Wasser. Das Ammonnitrit liefert bei hoher Ammoniakkonzentration und geeigneter Temperatur Stickstoff, zum geringeren Teil wird es weiter oxydiert zu Ammonnitrat.

10. Der von *E. Müller* in erheblichem Mass, von mir in geringerem Betrag konstatierte Verlust an Anodengas bei der Elektrolyse einer konz. ammoniakalischen Lösung von Ammonkarbaminat ist zurückzuführen auf die grosse Löslichkeit des aus dem Zerfall der Hyponitrose entstehenden Stickstoffoxyduls.

11. Bei der Einwirkung von fertigem Hydroxylamin auf Ammon-Karbaminat oder -Karbonat sowohl bei gewöhnlicher als auch bei erhöhter Temperatur unter Druck findet Reduktion zu Formamid oder zu Ameisensäure nur in Spuren statt.

12. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Formamid entsteht Formhydroxamsäure und kein Isuretin.

13. Bei der chemischen Oxydation von Ammonkarbaminat in ammoniakalischer Lösung mit Permanganat entsteht kein Harnstoff.

14. Methylalkohol gibt bei der Oxydation in ammoniakalischer Lösung kein Formamidin, sondern Harnstoff. Aethylalkohol aber gibt unter denselben Bedingungen Acetamidinnitrat.

15. Aldehydammoniak gibt dei der elektrolytischen Oxydation in ammoniakalischer Lösung bessere Ausbeute an Acetamidinnitrat als Aethylalkohol.

16. Es ist zur Konservierung des Acetamidins immer Zusatz von Ammonnitrat zum Elektrolyten nötig, da sonst beim Eindampfen die Acetamidinbase zerfällt, während sie unter Benützung dieser Vorsichtsmassregel als Nitrat erhalten bleibt.

17. Aldehydammoniak gibt bei der Oxydation mit Persulfat in ammoniakalischer Lösung bei Zusatz von Ammonnitrat gute Ausbeute an Acetamidinnitrat.

Wir haben es also bei dieser Reaktion mit einer reinen Oxydation zu tun.

18. Acetamid gibt mit flüssigem Ammoniak und Ammonnitrat unter Druck erhitzt Acetamidinnitrat, eine Reaktion, die, wenn sie verallgemeinert werden kann, eine neue Methode zur Darstellung von Amidinen bietet, was durch weitere Versuche geprüft wird.

19. Die Oxydation des Aethylalkohols in ammoniakalischer Lösung führt demnach über folgende Zwischenstufen:
Aethylalkohol - Acetaldehydammoniak - Acetamid - Acetamidin.

20. Die elektrolytische Oxydation des n.-Propylalkohols in ammoniakalischer Lösung führt zu Propionamidinnitrat.

21. Die elektrolytische Oxydation des n.-Butylalkohols führt zu Butyramidinnitrat.

22. Die Alkohole, die keine normalen Aldehydammoniake geben, wie Glykol, Isopropylalkohol und Benzylalkohol, liefern bei der elektrolytischen Oxydation in ammoniakalischer Lösung keine Amidine.

23. Theorie der elektrolytischen Oxydation der Alkohole in ammoniakalischer Lösung: Nur diejenigen Alkohole geben bei der Oxydation in ammoniakalischer Lösung Amidine, die normal zusammengesetzte Aldehydammoniake liefern.

24. Bei der Reduktion von Nitrobenzol in Divers'scher Flüssigkeit entsteht Azoxybenzol in guter Ausbeute, wobei ein Diaphragma entbehrlich ist.

25. Aus einer Quecksilberanode entsteht durch Elektrolyse von Karbaminatammoniak das lösliche Karbaminat der *Millon'schen* Base, das beim Fällen mit Wasser in das bekannte Karbonat der *Millon'schen* Base übergeht.

# Inhalts-Verzeichnis.


Seite

**I. Die Harnstoffbildung in ammoniakalischer Lösung durch Gleichstromelektrolyse**

A. Einleitung . . . . . 7
B. Hauptteil . . . . . 11
1. Elektrolytische Oxydation von Formamid . . . . . 12
2. „ „ „ Weinsäure . . . . . 15
3. „ „ „ Methylalkohol . . . . . 16
4. „ „ „ Ammonacetat, . . . . . 19
-Oxalat, -Butyrat und -Benzoat . . . . . 19
5. Elektrolytische Oxydation des Ammoniaks und Hypothese der Harnstoffbildung aus Karbaminat . . . . . 25
6. Einwirkung von Hydroxylamin auf Ammonkarbaminat, Ammonkarbonat und Formamid . . . . . 33
7. Oxydation von Ammonkarbaminat mit Permanganat . . . 39

**II. Elektrolytische Oxydation der Alkohole in ammoniakalischer Lösung.**

A. Einleitung . . . . . 45
B. Hauptteil.
1. Elektrolytische Oxydation des Methylalkohols . . . . . 46
2. „ „ „ Aethylalkohols . . . . . 46
3. „ „ „ Aldehydammoniaks . . . 50
4. Chemische Oxydation des Aldehydammoniaks . . . . . 53
5. Kondensation von Acetamid mit Ammoniak . . . . . 58
6. Elektrolytische Oxydation des n.-Propylalkohols . . . . 61
7. „ „ „ n.-Butylalkohols . . . . 61
8. „ „ von Glykol, Isopropylalkohol und Benzaldehyd . . . . . 62

**III. Elektrolysen in Divers'scher Flüssigkeit** . . . . . 66

**IV. Angreifbarkeit der Anode bei der Elektrolyse von Karbaminatammoniak** . . . . . 72

# Vita.

Ich, Fritz Grieshaber, bin geboren am 22. Januar 1887 in Stetten bei Lörrach (Baden) als Sohn des Friedrich Grieshaber, Dammeister, und dessen Ehefrau Marie geb. Markstahler. Ich besuchte zunächst die Volksschule und aldann das humanistische Gymnasium in Lörrach, wo ich auch im Juli 1906 die Maturitätsprüfung bestand. Ich entschloss mich zum Studium der Chemie und wurde im Oktober 1906 an der Universität Basel immatrikuliert. Im Juni 1908 bestand ich das sog. anorganische Verbandsexamen. Das Wintersemester 1908/09 brachte ich an der Universität Lausanne zu. Vom Sommersemester 1909 ab studierte ich wieder in Basel, wo ich mich nach Ablegung des sog. organischen Verbandsexamens im Oktober 1909 der Ausarbeitung meiner Dissertation widmete.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Bernoulli, Fichter, Flatt, Hagenbach, Kinkelin, Müller, Nietzki, Preiswerk, Reinle, Rupe, Schmidt, Veillon, Zickendraht, in Lausanne: Brunner, Dutoit, Pelet. Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.

Die vorliegende Dissertation wurde auf Anregung des Herrn Professor Dr. Fr. Fichter in der chem. Anstalt der Universität Basel ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Fichter an dieser Stelle für die bewährten Ratschläge und für sein Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Seit Ende Juni 1911 bin ich an der anorganischen Abteilung der chemischen Anstalt als Unterrichtsassistent angestellt.

Basel, im Oktober 1912.